

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Analítica



TESIS DOCTORAL

**Determinación potenciométrica de constantes de estabilidad
de complejos por el método de Ringbom-Harju**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

José Manuel Pingarrón Carrazón

Madrid, 2015

José Manuel Pingarrón Carrazón

TP
1982
136



X-52--04-942-6

DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE CONSTANTES DE ESTABILIDAD
DE COMPLEJOS POR EL METODO DE RINGBOM-HARJU

Departamento de Química Analítica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1982



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 136/82

© José Manuel Pingarrón Carrazón
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1981
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-16201-1982

JOSE MANUEL PINGARRON CARRAZON

DETERMINACION POTENCIOMETRICA DE CONSTAN-
TES DE ESTABILIDAD DE COMPLEJOS POR EL ME
TODO DE RINGBOM-HARJU.

Director: Pedro Sánchez Batanero
Catedrático de Química Analítica
Universidad de Valladolid

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Analítica
1981



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ANALITICA

OTOR: PROF. RAFAEL GALLEGO ANDREU

CIUDAD UNIVERSITARIA
MADRID - 3
TELEFS. 243 02 70
449 77 95

RAFAEL GALLEGO ANDREU, CATEDRATICO Y DIRECTOR DE ESTE
DEPARTAMENTO,

CERTIFICO: Que el presente trabajo titulado "Determinación potenciométrica de constantes de estabilidad de complejos por el método de Ringbom-Harju," ha sido realizado en este Departamento por D. José Manuel Pingarrón Carrazón bajo la dirección del Prof. D. Pedro Sánchez Batanero, actualmente Catedrático de la Facultad de Ciencias de Valladolid, y con mi supervisión, constituyendo la Tesis Doctoral de su autor.

Madrid, 19 de Junio de 1981

Este trabajo ha sido realizado en su totalidad en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, entre los años - 1978-1981 y ha sido dirigido por el Prof. Dr. -- Pedro Sánchez Batanero.

Quiero hacer constar mi agradecimiento al Director del Trabajo, así como al Prof. Dr. Rafael Callego Andréu, Director del citado Departamento a partir de 1978, por el interés demostrado hacia la realización feliz de esta Tesis.

A mis compañeros y a todos los que - de alguna manera me han ayudado hasta la culminación de esta Memoria, deseo también hacer llegar mi más sincero reconocimiento.

A Paloma

INDICE

Página

I.- INTRODUCCION.

I.1.- Revisión teórica sobre la determinación potenciométrica de constantes de formación de complejos.....	10
I.1.1.- Determinación potenciométrica de la concentración del ion metálico que entra a formar parte del complejo (pM-metrías).....	11
I.1.1.1.- Electrodos metálicos y electrodos de amalgama.....	12
I.1.1.2.- Electrodos redox.....	15
I.1.1.3.- Electrodos de membrana o electrodos selectivos de iones.....	17
I.1.1.4.- Electrodos de tercer orden.....	18
I.1.2.- Determinación potenciométrica de la concentración de ligando complejante (pL-metrías).....	19
I.1.2.1.- Electrodos de segunda especie.....	20
I.1.2.2.- Electrodos de membrana o selectivos de iones.....	21
I.1.2.3.- Electrodos redox.....	22
I.1.3.- Determinación potenciométrica de la concentración de ion hidrógeno (pH-metrías).....	23
I.1.4.- Determinación potenciométrica conjunta de la concentración de ion metálico libre y de la concentración de ion hidrógeno ---- (pH-metrías).....	25

II

	<u>Página</u>
I.1.5.- Funciones que relacionan constantes de - equilibrio, balances de masa y concentra- ciones de algunas especies.....	26
I.1.6.- Cálculo de las constantes de estabilidad a partir de datos potenciométricos expe- rimentales.....	31
I.2.- Objeto del presente Trabajo.....	39
II.- PARTE TEORICA.	
II.1.- Tratamiento general del equilibrio de forma- ción de complejos.....	43
II.1.1.- Capacidad de complejamiento de los me- tales.....	45
II.1.2.- Capacidad de complejamiento de los li- gandos.....	47
II.1.2.1.- Átomos donadores.....	48
II.1.2.2.- Basicidad del ligando.....	49
II.1.2.3.- Correlaciones entre la estructura del ligando y la estabilidad de - los quelatos.....	50
II.1.3.- Tipos de equilibrios de complejación.....	51
II.1.3.1.- Formación de complejos sucesivos mononucleares.....	51
II.1.3.2.- Formación de complejos de ligando mixto.....	52
II.1.3.3.- Complejos polinucleares.....	52
II.1.3.4.- Complejos protonados.....	53
II.1.3.5.- Coordinación de esfera externa.....	54
II.1.4.- Tipos de constantes de equilibrio en - las reacciones de complejación.....	54

III

	<u>Página</u>
II.1.5.- Tratamiento teórico general sobre la formación y estabilidad de los com-- plejos de ligando mixto.....	63
II.1.5.1.- Factores determinantes de la es tabilidad.....	65
II.1.5.1.1.- Efectos estadísticos.....	66
II.1.5.1.2.- Neutralización de la carga.....	67
II.1.5.1.3.- Cambios en la interacción estérica.....	69
II.1.5.1.4.- Naturaleza de los átomos en lazantes.....	70
II.1.5.1.5.- Deslocalización de la carga.....	71
II.1.5.1.6.- Estereoquímica y número de coordinación del ion metáli co.....	72
II.1.5.2.- Métodos de estudio.....	73
II.1.5.3.- Cálculos de equilibrio.....	76
II.1.5.4.- Aplicaciones analíticas.....	77
II.2.- Método potenciométrico de RINGBOM-HARJU pa ra la determinación de constantes de forma ción de complejos.....	81
II.2.1.- Método potenciométrico directo de cál culo de constantes de formación de -- complejos.....	82
II.2.1.1.- Determinación de las constantes aparentes de estabilidad de com- plejos mononucleares 1:1.....	83

IV

	<u>Página</u>
II.2.1.1.1.- Correcciones matemáticas - aplicables a complejos mono- nucleares 1:1.....	91
II.2.1.1.2.- Correcciones gráficas apli- cables a complejos mononu- cleares 1:1.....	94
II.2.1.2.- Determinación de las constantes aparentes de formación de com- plejos mononucleares 1:2.....	100
II.2.1.2.1.- Correcciones matemáticas - aplicables a complejos mono- nucleares 1:2.....	103
II.2.1.2.2.- Correcciones gráficas apli- cables a complejos mononu- cleares 1:2.....	106
II.2.1.3.- Determinación de las constantes aparentes de formación de com- plejos binucleares 2:1.....	106
II.2.1.3.1.- Correcciones matemáticas aplicables a complejos bi- nucleares 2:1.....	108
II.2.1.3.2.- Correcciones gráficas apli- cables a complejos binuclea- res 2:1.....	110
II.2.1.4.- Determinación de las constantes aparentes de estabilidad de com- plejos de ligando mixto.....	110
II.2.1.4.1.- Método gráfico.....	116

	<u>Página</u>
II.2.1.4.2.-Método matemático.....	118
II.2.1.4.3.- Método iterativo.....	119
II.2.1.4.4.- Correcciones matemáticas aplicables a complejos de ligando mixto.....	120
II.2.1.4.5.- Correcciones gráficas apli cables a complejos de li-- gando mixto.....	122
II.2.2.- Método potenciométrico indirecto de determinación de constantes de for- mación de complejos.....	122
II.3.- Estudio teórico del empleo de electrodos metálicos indicadores en la determinación potenciométrica de constantes.....	131
II.3.1.- Curvas i-E teóricas de oxidación-re- ducción de un electrodo metálico en presencia de sus iones en disolución.....	131
II.3.1.1.- Sistemas reversibles.....	131
II.3.1.2.- Sistemas irreversibles.....	141
II.3.2.- Curvas i-E teóricas de óxido-reducción de un electrodo metálico en presen- cia del complejo de sus iones y un ex- ceso de complejante.....	143
II.3.2.1.- Sistemas reversibles.....	145
II.3.3.- Condiciones de aplicabilidad de los electrodos metálicos a la determina- ción potenciométrica de constantes de formación de complejos.....	157

III.- PARTE EXPERIMENTAL.

III.1.- Montajes experimentales empleados.....163

III.1.1.- Montaje potenciométrico.....163

III.1.2.- Montaje culombimétrico.....166

III.1.3.- Montaje voltamperométrico.....169

III.2.- Determinación de constantes de -

formación de complejos de Hg(II).....173

III.2.1.- Curvas i-E del electrodo de

gotas de mercurio en presen-

cia de iones Hg(II), iones -

complejos y en presencia de

exceso de complejante.....174

III.2.2.- Calibrado del electrodo de -

gotas de mercurio.....178

III.2.3.- Complejos binarios Hg(II)-

ácidos aminopolicarboxílicos.....186

III.2.3.1.- Complejos Hg(II)-Acido

etilendiamino-N,N,N',N'

tetraacético (AEDT).....189

III.2.3.2.- Complejos Hg(II)-Acido

1,2-propilendiamino-N,

N,N',N'-tetraacético

(APDT).....197

III.2.3.3.- Complejos Hg(II)-Acido

trans-1,2-diamino-ciclo

hexan-N,N,N',N'-tetraacé-

tico (ADCT)..... 203

VII

	<u>Página</u>
III.2.3.4.- Complejos Hg(II)-Acido N ² (2-hidroxietil) etilen diamino-N,N,N'-triacéti- co (AHEDT).....	213
III.2.3.5.- Complejos Hg(II)-Acido nitrilotriacético (ANT).....	219
III.2.3.6.- Discusión de resultados.....	225
III.2.4.- Complejos de ligando mixto Hg (II)-ácidos aminopolicarboxí- licos-amoniaco.....	233
III.2.4.1.- Complejos Hg(II)-Acido etilendiamino-N,N,N',N'- tetraacético (AEDT)-NH ₃	237
III.2.4.2.- Complejos Hg(II)-Acido 1,2-propilendiamino-N,N, N',N'-tetraacético(APDT)- NH ₃	245
III.2.4.3.- Complejos Hg(II)-Acido trans-1,2-diamino-ciclo hexan-N,N,N',N'-tetraacé- tico(ADCT)-NH ₃	250
III.2.4.4.- Complejos Hg(II)-Acido N ² (2-hidroxietil) etilen diamino-N,N,N'-triacéti- co (AHEDT)-NH ₃	255
III.2.4.5.- Complejos Hg(II)-Acido nitrilotriacético (ANT)- -NH ₃	261

VIII.

	<u>Página</u>
III.2.4.6.- Discusión de resultados.....	266
III.3.- Determinación de constantes de formación de complejos de Cu(II).....	277
III.3.1.- Fabricación del electrodo de cobre.....	278
III.3.2.- Curvas i-E del electrodo de gotas de Cu(Hg) en presencia de iones Cu(II), --- iones complejos y exceso de complejante.....	280
III.3.3.- Calibrado del electrodo de amalgama de cobre.....	294
III.3.4.- Determinación de constantes de estabilidad de complejos binarios Cu(II)-ligandos polidentados (ácidos aminopolicarboxílicos).....	300
III.3.4.1.- Complejos Cu(II)-Acido nitrilotriacético (ANT).....	302
III.3.4.2.- Complejos Cu(II)-Acido N ² (2-hidroxiethyl)etilen diamino-N,N,N ² triacético(AHEDT).....	306
III.3.4.3.- Complejos Cu(II)-Acido iminodiacético (AIDA).....	311
III.3.4.4.- Discusión de resultados.....	315

III.3.5.- Determinación de constantes de formación de complejos de ligando mixto Cu(II)-ácidos aminopolicarboxílicos-amino- ácidos.....	320
III.3.5.1.- Complejos Cu(II)-Acido nitrilotriacético (ANT)- -Glicocola.....	321
III.3.5.2.- Complejos Cu(II)-Acido nitrilotriacético (ANT)- - α -Alanina.....	328
III.3.5.3.- Complejos Cu(II)-Acido nitrilotriacético (ANT)- - β -Alanina.....	333
III.3.5.4.- Complejos Cu(II)-Acido nitrilotriacético (ANT)- - β -Fenilalanina.....	338
III.3.5.5.- Complejos Cu(II)-Acido nitrilotriacético (ANT)- -D,L-Valina.....	350
III.3.5.6.- Complejos Cu(II)-Acido nitrilotriacético (ANT)- -Acido Aspártico.....	356
III.3.5.7.- Complejos Cu(II)-Acido nitrilotriacético (ANT)- -Acido Glutámico.....	361
III.3.5.8.- Complejos Cu(II)-Acido iminodiacético (AIDA)-	

	<u>Página</u>
-Glicocola.....	366
III.3.5.9.- Complejos Cu(II)-Acido iminodiacético (AIDA)- -Acido Glutámico.....	373
III.3.5.10.- Discusión de resultados.....	378
III.4.- Determinación de constantes de es- tabilidad de complejos de Cadmio(II).....	393
III.4.1.- Fabricación del electrodo de amalgama líquida de cadmio.....	394
III.4.2.- Curvas i-E del electrodo de Cd(Hg) en presencia de iones Cd(II), iones complejos y en presencia de exceso de comple jante.....	395
III.4.3.- Calibrado del electrodo de -- amalgama de cadmio.....	405
III.4.4.- Determinación de constantes - de formación de complejos bi- narios de Cd(II) con diversos ligandos polidentados.....	408
III.4.4.1.- Complejo 1:1 Cd(II)-Aci do iminodiacético (AIDA).....	412
III.4.4.2.- Complejos Cd(II)-Glicoco la (Gli).....	415
III.4.4.2.1.- Complejo 1:1 Cd(II)- -Glicocola.....	415
III.4.4.2.2.- Complejo 1:2 Cd(II)- -Glicocola.....	417

	<u>Página</u>
III.4.4.3.- Complejos Cd(II)- α -	
Alanina (α -Al)	420
III.4.4.3.1.- Complejo 1:1 Cd	
(II)- α -Alanina	421
III.4.4.3.2.- Complejo 1:2 Cd	
(II)- α -Alanina	423
III.4.4.4.- Complejos Cd(II)- β -	
Fenilalanina (Ph-Al)	425
III.4.4.4.1.- Complejo 1:1 Cd	
(II)- β -Fenilala	
nina	425
III.4.4.4.2.- Complejo 1:2 Cd	
(II)- β -Fenilala	
nina	427
III.4.4.5.- Complejos Cd(II)-D,L-	
Valina (Val)	429
III.4.4.5.1.- Complejo 1:1 Cd	
(II)-Valina	430
III.4.4.5.2.- Complejo 1:2 Cd	
(II)-Valina	431
III.4.4.6.- Complejos Cd(II)-D,L-	
Leucina (Leu)	434
III.4.4.6.1.- Complejo 1:1 Cd	
(II)-D,L-Leucina	434
III.4.4.6.2.- Complejo 1:2 Cd	
(II)-D,L-Leucina	436
III.4.4.7.- Complejos Cd(II)-Acido	
Aspártico (Aspa)	439

XII

	<u>Página</u>
III.4.4.7.1.- Complejo 1:1 Cd (II)-Acido Aspá <u>r</u> tico.....	439
III.4.4.7.2.- Complejo 1:2 Cd (II)-Acido Aspá <u>r</u> tico.....	441
III.4.4.8.- Complejos Cd(II)-Acido Glutámico (Glu).....	443
III.4.4.8.1.- Complejo 1:1 Cd (II)-Acido Glutá <u>a</u> mico.....	444
III.4.4.8.2.- Complejo 1:2 Cd (II)-Acido Glutá <u>a</u> mico.....	446
III.4.5.- Discusión de resultados.....	448
III.4.6.- Determinación de constantes de formación de complejos de li-- gando mixto Cd(II)-Acido imino <u>g</u> diacético (AIDA)-Aminoácidos.....	463
III.4.6.1.- Complejos Cd(II)-Acido iminodiacético (AIDA)- -Glicocola.....	464
III.4.6.2.- Complejos Cd(II)-Acido iminodiacético (AIDA)- - α -Alanina.....	471
III.4.6.3.- Complejos Cd(II)-Acido iminodiacético (AIDA)- - β - Fenilalanina.....	476

XIII

	<u>Página</u>
III.4.6.4.- Complejos Cd(II)-Acido iminodiacético (AIDA)- D,L-Valina.....	481
III.4.6.5.- Complejos Cd(II)-Acido iminodiacético (AIDA)- D,L-Leucina.....	486
III.4.6.6.- Complejos Cd(II)-Acido iminodiacético (AIDA)- Acido Aspártico.....	492
III.4.6.7.- Complejos Cd(II)-Acido iminodiacético (AIDA)- Acido Glutámico.....	497
III.4.6.8.- Discusión de resultados.....	502
III.5.- Determinación de constantes de forma ción de complejos de In(III).....	511
III.5.1.- Fabricación del electrodo de - amalgama de Indio.....	512
III.5.2.- Curvas i-E del electrodo de In(Hg) en presencia de iones complejos y en presencia de exceso de comple- jante.....	513
III.5.3.- Calibrado del electrodo de amal- gama de Indio.....	524
III.5.4.- Determinación de constantes de - formación de complejos de In(III) con diferentes reactivos comple- jantes.....	529
III.5.4.1.- Complejos In(III)-Acido	

XIV

	<u>Página</u>
iminodiacético (AIDA).....	530
III.5.4.1.1.- Complejo 1:1 In (III)-AIDA.....	531
III.5.4.1.2.- Complejo 1:2 In (III)-AIDA.....	535
III.5.4.1.3.- Corrección mate- mática de la cons- tante de estabili- dad del complejo 1:1, In-AIDA, a -- partir de la cons- tante de estabili- dad del complejo - 1:2, In(AIDA) ₂	538
III.5.4.2.- Complejos In(III)-Acido Tartárico.....	545
III.5.4.2.1.- Complejo 1:1 In(III) -Acido Tartárico.....	545
III.5.4.2.2.- Complejo 1:2 In(III) -Acido Tartárico.....	549
III.5.4.3.- Complejos In(III)-Acido Aspártico.....	554
III.5.4.3.1.- Complejo 1:1 In(III)- Acido Aspártico.....	554
III.5.4.3.2.- Complejo 1:2 In(III)- Acido Aspártico.....	558
III.5.4.4.- Complejos In(III)-Acido Malónico.....	563

	<u>Página</u>
III.5.4.4.1.- Complejo 1:1 In(III)-	
-Acido Malónico.....	563
III.5.4.4.2.- Complejo 1:2 In(III)-	
-Acido Malónico.....	567
III.5.4.5.- Complejos In(III)-Acido	
Maléico.....	573
III.5.4.5.1.- Complejo 1:1 In(III)-	
-Acido Maléico.....	574
III.5.4.6.- Complejos In(III)-Acido	
Oxálico.....	582
III.5.4.6.1.- Complejo 1:3 In(III)-	
-Acido Oxálico.....	588
III.5.4.6.2.- Complejo 1:2 In(III)-	
-Acido Oxálico.....	593
III.5.4.6.3.- Complejo 1:1 In(III)-	
-Acido Oxálico.....	599
III.5.4.7.- Complejos In(III)-Acido	
Picolínico.....	609
III.5.4.7.1.- Complejo 1:3 In(III)-	
-Acido Picolínico.....	610
III.5.4.7.2.- Complejo 1:2 In(III)-	
-Acido Picolínico.....	614
III.5.4.7.3.- Complejo 1:1:In(III)-	
-Acido Picolínico.....	616
III.5.4.8.- Discusión de resultados.....	622
III.5.5.- Determinación de constantes de	
formación de complejos de ligan	
do mixto In(III)-Acido iminodi-	

XVI

	<u>Página</u>
acético(AIDA)-ligando secundario.....	626
III.5.5.1.- Complejos In(III)-	
Acido iminodiacéti	
co(AIDA)-acetato.....	628
III.5.5.2.- Complejos In(III)-	
Acido iminodiacéti	
co (AIDA)-Acido ma	
léico.....	639
III.6.- Determinación de constantes de forma-	
ción de complejos de Bismuto (III).....	651
III.6.1.- Fabricación del electrodo de -	
amalgama de Bismuto.....	651
III.6.2.- Curvas i-E del electrodo de Bi	
(Hg) en presencia de iones com	
plejos y en presencia de exce-	
so de complejante.....	652
III.6.3.- Calibrado del electrodo de --	
amalgama de Bismuto.....	668
III.6.4.- Determinación de constantes de	
estabilidad de complejos de Bi	
(III) con ácidos policarboxíli	
cos y Tirón.....	672
III.6.4.1.- Complejos Bi(III)-Acido	
Tartárico.....	673
III.6.4.2.- Complejos Bi(III)-Acido	
Cítrico.....	683
III.6.4.3.- Complejos Bi(III)-Acido	
Malónico.....	692

	<u>Página</u>
III.6.4.4.- Complejos Bi(III)-Acido Ftálico.....	698
III.6.4.5.- Complejos Bi(III)-Acido Succínico.....	704
III.6.4.6.- Complejos Bi(III)-Tirón.....	711
III.6.4.7.- Discusión de resultados.....	721
IV.- CONCLUSIONES.....	727
V.- BIBLIOGRAFIA.....	741

I.- INTRODUCCION.

Las bases cuantitativas de las investigaciones sobre los equilibrios químicos fueron establecidas cuando GULDBERG y WAAGE formularon la ley de acción de masas en 1864. Las primeras constantes de equilibrio determinadas en solución fueron -- aquellas en las que se involucraban protones, pero, a la vuelta del siglo, los métodos utilizados para estudiar sistemas ácido-base fueron empleados también para investigar la formación de complejos entre iones metálicos y ligandos inorgánicos simples, tales como amoníaco o iones haluro.

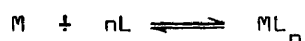
En el presente siglo, el campo de la química del equilibrio en solución se ha visto enormemente incrementado con estudios de muy diferentes tipos de sistemas, tales como ácidos - polibásicos, series de complejos metálicos en equilibrio por pasos o por etapas, complejos quelatos de iones metálicos con ligandos bi- y multidentados, complejos mixtos conteniendo dos o más tipos de ligandos diferentes, complejos polinucleares que contienen más de un ion metálico central, complejos moleculares, oligómeros de moléculas orgánicas y sistemas proteína-ion y proteína-proteína. Una gran cantidad de técnicas distintas se han utilizado para el estudio de formación de complejos, habiéndose desarrollado nuevos métodos de cálculo para el análisis de los resultados obtenidos.

Entre las dos Guerras Mundiales el interés por la Química Inorgánica fue bastante limitado, para florecer de un modo general, y sobre todo la Química de la Coordinación en particular, hace apenas aproximadamente un cuarto de siglo, lo cual indica la importancia fundamental de la Química de la Coordinación en la Química Inorgánica moderna. No hay ninguna duda de que el enorme desarrollo que se ha producido en este campo fue iniciado por JANNIK BJERRUM con un trabajo publicado en 1941 --

(1). En él, BJERRUM elaboró un método general para la determinación y cálculo de las constantes de estabilidad de complejos -- amino-metálicos. Aunque el reconocimiento del principio de la disociación electrolítica y el conocimiento de la ley de acción de masas eran, evidentemente, requisitos previos en el tratamiento de los equilibrios de complejación, se pueden encontrar algunos resultados entre los trabajos más antiguos indicativos de que en las disoluciones de ciertas sales metálicas debía ser considerada la formación de algún tipo de "complejo". La más importante entre estas observaciones fue el descubrimiento de HITTORF (2) de que los valores de los números de transporte definidos por él dependen de la concentración y pueden ser negativos, lo que significa que, bajo ciertas condiciones, iones complejos negativamente cargados, que se mueven hacia el ánodo durante la electrolisis, se han formado a partir de iones metálicos cargados positivamente por compensación de las cargas por los aniones enlazados a esos cationes.

La teoría de ARRHENIUS de disociación electrolítica -- fue relacionada con la ley de acción de masas por OSTWALD (3). Este autor calculó las constantes de disociación ácida de varios ácidos débiles a partir de datos conductimétricos. La existencia de iones complejos se puso en evidencia por experiencias de distribución (4), comportamiento de solubilidad (5) y propiedades cinéticas. Se publicaron esporádicamente datos cuantitativos o semicuantitativos acerca de la estabilidad de algunos iones complejos.

La formación de un complejo ML_n puede expresarse por la ecuación:



Aplicando la ley de acción de masas resulta:

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

En la solución conteniendo ion metálico M y ligando L no existe solamente una especie compleja, sino una serie de complejos de composición general $M_m L_n$. Si bien se sospechaba -- que los complejos se formaban por etapas, parecía difícil, y para muchos químicos imposible, determinar exactamente la composición y particularmente las constantes de estabilidad de esas -- especies utilizando los métodos químicos conocidos hasta la fecha. Sin embargo, en condiciones extremas puede ocurrir que sólo una de esas especies esté presente en cantidad considerable, por lo que BODLÄNDER (6) indicó la posibilidad de determinar la composición y estabilidad de dichas especies. Para este propósito utilizó métodos potenciométricos y de solubilidad. Por ejemplo, BODLÄNDER y STORBECK (7) estudiaron el sistema cobre (I) -- cloruro determinando la solubilidad del cloruro cuproso en una disolución acuosa de cloruro potásico y midiendo la concentración libre de iones Cu^+ usando un electrodo de cobre. La fórmula del complejo predominante $CuCl_2^-$ y su constante de estabilidad global β_2 fueron calculadas por estos autores (8,9). BODLÄNDER y su grupo llevaron a cabo investigaciones similares de varios sistemas inorgánicos, tales como los complejos de bromuro y de yoduro de cobre (I) (10), haluros de plata y pseudohaluros (11), complejos aminados de plata (12) y tiocianato de mercurio (II) (13). VON EULER también utilizó medidas potenciométricas y de solubilidad para determinar constantes de formación globales y estudió complejos de plata con amoníaco y varias aminas (14,15); complejos de cinc, cadmio y níquel con amoníaco y

piridina (16,17); y cianuros de cinc y cadmio (18).

La extracción con disolventes fue también utilizada - en este periodo (comienzos del presente siglo) para determinar constantes de estabilidad; SHERRILL (19), en colaboración con ABEGG, obtuvo el producto $K_3 \cdot K_4$ para los haluros de mercurio(II) a partir de medidas de reparto de las especies neutras entre benceno y soluciones acuosas del haluro. El complejo de cianuro fue estudiado de un modo análogo, utilizando dietiléter como fase orgánica (20). Las constantes de estabilidad globales de los complejos fueron determinadas potenciométricamente. Aunque a principios de siglo la mayoría de los investigadores determinaban sólo constantes de estabilidad globales del complejo final, MORSE (21) calculó en 1902 las dos primeras constantes de estabilidad sucesivas K_1 y K_2 para el sistema cloruro-mercurio (II) a partir de medidas de solubilidad. En 1909, JACQUES (22) relacionó las medidas potenciométricas de las concentraciones de ion Pb^{2+} libre en soluciones de acetato con la formación de tres complejos plomo (II)-acetato.

El tratamiento actual de sistemas en los que coexisten varias especies se debe en gran parte a un trabajo de NIELS BJERRUM (23), publicado en 1915, sobre estudios cinéticos y del equilibrio de los complejos de cromo (III) con tiocianato. Como estos complejos son muy inertes, BJERRUM fue capaz de analizar las disoluciones determinando la cantidad de iones tiocianato libre y también la de cada una de las especies Cr^{3+} , $CrSCN^{2+}$,, $Cr(SCN)_6^{3-}$, utilizando métodos químicos de separación de los constituyentes del sistema. Las seis constantes de estabilidad sucesivas K_1, \dots, K_6 fueron calculadas entonces. BJERRUM utilizó los valores obtenidos para determinar los siguientes datos:

1) El número medio de iones tiocianato enlazados a cada ion cromo.

2) La fracción del cromo total existente en la forma de un cierto complejo dado, $\text{Cr}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$.

Estas cantidades, que se simbolizan por \bar{n} y α_n respectivamente, forman la base para el tratamiento actual de complejos mononucleares. Como la mayoría de los complejos son demasiado lábiles para ser estudiados por análisis químico, el método de BJERRUM ha sido extensamente reemplazado por métodos físicos que no alteran el equilibrio. Tales métodos rara vez pueden dar la concentración de cada una de las especies presentes, pero a menudo conducen a valores de \bar{n} o α_n como una función de la concentración de ligando libre $[\text{L}]$. Las constantes de formación sucesivas pueden calcularse entonces a partir de la variación de \bar{n} o α_n con $[\text{L}]$, por uno de los muchos métodos descritos en la bibliografía.

Uno de los primeros estudios de este tipo fue llevado a cabo por AUERBACH y SMOLCZYK (24), los cuales valoraron soluciones de ácidos polibásicos BH_N con álcali y midieron la concentración de ion hidrógeno libre $[\text{H}^+]$ potenciométricamente. La diferencia $N - \bar{n}$ fue calculada en función de $[\text{H}^+]$, y obtuvieron valores de las constantes de disociación ácida resolviendo N ecuaciones simultáneas. PRYTZ (25) obtuvo potenciométricamente valores de $\alpha_0 = (\text{grupo central libre})/(\text{grupo central total})$ para soluciones de cloruro o bromuro de estaño (II), desarrollando un método gráfico para la determinación de las constantes de estabilidad.

Entre las dos Guerras Mundiales sólo fueron publicados unos pocos artículos acerca de estudios cuantitativos de equilibrios de complejos. Los más importantes entre éstos son -

los trabajos de JANNIK BJERRUM (26) sobre la estabilidad de los complejos aminados de cobre (II), y el trabajo de MØLLER (27) - sobre los complejos hierro (III)-tiocianato. El impulso para -- posteriores investigaciones se produjo en 1941, cuando se des-- cribieron métodos generales para determinar constantes sucesi-- vas de estabilidad a partir de las funciones experimentales --- $\bar{n} = f(\bar{L}_7)$ y $\alpha_n = f(\bar{L}_7)$, por J. BJERRUM (28) y por LEDEN (29) respectivamente.

Como resultado de estos trabajos, se han determinado las constantes de estabilidad de complejos mononucleares de --- iones metálicos con gran variedad de ligandos, extendiéndose -- desde grupos inorgánicos monodentados (30), hasta iones aminopo-- licarboxilados polidentados y poliaminas (31). Este hecho puede juzgarse comparando el limitadísimo número de datos cuantitati-- vos sobre equilibrios conocidos antes de 1941, con el inmenso -- número de datos tabulados en los dos volúmenes de "Stability -- Constants" publicados en 1957-58 (32), y considerando que la se-- gunda edición (33) de esta colección, publicada en 1964, con -- tiene alrededor de tres veces la cantidad de datos primitivos. Muchas de las técnicas experimentales empleadas desde 1941 (po-- tenciometría, conductividad, catálisis, reparto líquido-líquido y solubilidad) son fundamentalmente las mismas que las utiliza-- das a comienzos de siglo. Sin embargo, la aparición del electro-- do de vidrio y el uso de radionucléidos en el trabajo analítico han revolucionado la medida de la concentración de ion hidróge-- no y de la distribución entre dos fases. Alguno de los métodos más recientes (por ejemplo espectroscopía) han seguido el desa-- rrollo ocurrido en la instrumentación, mientras que otros (por ejemplo polarografía y cambio iónico) hacen uso de fenómenos -- que eran casi desconocidos en los primeros tiempos de estudios

del equilibrio químico.

En la presente memoria, vamos a limitarnos, dada la gran diversidad de técnicas existentes, a revisar los métodos potenciométricos aplicables a la determinación de constantes de formación de complejos, remitiendo para cualquier otro tipo de técnica a las excelentes monografías de F. ROSSOTTI y H. ROSSOTTI (34) y M.T. BECK (35).

I.1.- Revisión teórica sobre la determinación potenciométrica -
de constantes de formación de complejos.

Las variaciones de concentración causadas por formación de especies complejas se ven reflejadas en el potencial medido con electrodos adecuados, de modo que dichas medidas de potencial pueden aplicarse, y de hecho lo son muy frecuentemente, al estudio de los equilibrios de complejación. La mayoría de los datos de que disponemos sobre estabilidad de complejos han sido obtenidos por métodos potenciométricos pues son, con mucho, las técnicas más precisas y más ampliamente aplicables al estudio de los equilibrios iónicos. Por medio de medidas potenciométricas pueden ser determinadas tanto las actividades (concentraciones) de un ion metálico como del ligando o ligandos implicados en la reacción de complejación. Un requisito previo para la aplicación de estos métodos es que la reacción en el electrodo sea reversible. En este caso, la actividad (concentración) en cuestión puede ser calculada a partir de las medidas de potencial por medio de la ecuación de NERNST.

Existen dos posibilidades para llevar a cabo la manipulación experimental: una consiste en preparar una disolución diferente para cada medida del potencial, mientras que la otra es valorar una solución con un reactivo, midiendo el potencial después de cada adición. Evidentemente, este último método es mucho más rápido, y, con una realización cuidadosa de los experimentos, es casi tan exacto como el primero que resulta más laborioso, por lo que es mucho más utilizado.

Para efectuar medidas potenciométricas debe seleccionarse un electrodo cuyo potencial, en las condiciones de experimentación elegidas, sea una función bien definida de la concen-

tración del ion que se desea determinar; así mismo debe utilizarse un electrodo de referencia. El electrodo, junto con la solución en la que está sumergido, comprende una semicélula, la cual convenientemente elegida puede proporcionar información acerca de la concentración (actividad) de los iones metálicos, ligandos y del ion hidrógeno. Para poder medir el potencial, esta semicélula tiene que combinarse con otra que contiene a su vez el electrodo de referencia y que, por tanto, se denominará semicélula de referencia. Si los dos electrodos están en contacto con la misma disolución y responden a diferentes constituyentes de esta disolución, la fuerza electromotriz de la célula formada es la diferencia entre los potenciales de las dos semicélulas. Si, por el contrario, los dos electrodos están sumergidos en dos disoluciones diferentes, puede hacerse una conexión electrolítica entre ambas semicélulas. Esta unión líquida tiene como resultado que el potencial medido no sea igual a la diferencia de los potenciales de las dos semicélulas. El potencial de unión líquida viene dado por las diferentes movilidades de los distintos iones. Por lo tanto, las soluciones de cloruro o nitrato potásico o amónico se utilizan frecuentemente para minimizar dicho potencial de unión líquida, ya que las movilidades de los iones potasio, cloruro, nitrato y amonio son similares. Siempre que sea posible es conveniente evitar las uniones líquidas, pero si es imposible, es necesario utilizar puentes salinos correctamente contruidos. Para el estudio de equilibrios de formación de complejos fue ideado un dispositivo muy útil, que es el denominado puente de WILHELM (36).

I.1.1.- Determinación potenciométrica de la concentración del ion metálico que entra a formar parte del complejo

(pM-metrías).

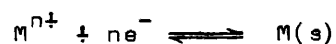
Para la determinación de la concentración de iones metálicos pueden aplicarse los siguientes tipos de electrodos:

- 1.- Electrodos metálicos, incluyendo los electrodos de amalgama (metales amalgamados y amalgamas líquidas).
- 2.- Electrodos redox.
- 3.- Electrodos de membrana o electrodos selectivos de iones.
- 4.- Electrodos de tercer orden.

Siempre resulta necesario determinar experimentalmente la respuesta del electrodo a la actividad (concentración) de ion metálico. Sólo pueden ser aplicados a estos fines electrodos cuya respuesta al ion metálico a determinar sea reversible. Los mayores errores en la determinación de constantes de estabilidad han sido causados por la utilización de electrodos metálicos que no respondían reversiblemente.

1.1.1.1.- Electrodos metálicos y electrodos de amalgama.

Algunos metales M experimentan la reacción reversible



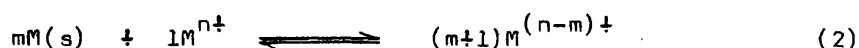
cuando se sumergen en una disolución del ion M^{n+} . Ya que la actividad del sólido puro viene definida por la unidad, el potencial adquirido por el metal viene dado por:

$$E = E_o^0 + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}] \quad (1)$$

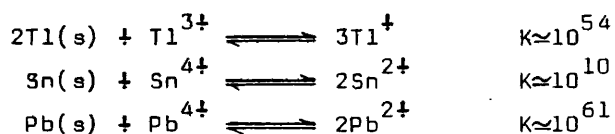
siempre que los coeficientes de actividad estén adecuadamente -

controlados. Los electrodos metálicos sólidos pueden prepararse en forma de hilo, varilla o disco, o depositando una delgada capa del metal sobre un electrodo inerte (por ejemplo platino).

Si el metal en cuestión es de estado de oxidación variable, puede considerarse el siguiente equilibrio:



En el caso de las parejas Cu^{2+}/Cu , Au^{3+}/Au e In^{3+}/In este equilibrio está completamente desplazado hacia la izquierda y por consiguiente no perturba las medidas. Todo lo contrario ocurre en el caso de Tl^{3+}/Tl , Sn^{4+}/Sn y Pb^{4+}/Pb , puesto que las constantes de equilibrio para las reacciones:



son muy altas (37), y por tanto los iones Tl^{3+} , Sn^{4+} y Pb^{4+} -- son reducidos casi completamente en presencia del metal correspondiente, por lo que sus concentraciones no pueden ser determinadas convenientemente utilizando electrodos metálicos. El mercurio (38) está situado entre estos dos extremos.

El equilibrio entre el electrodo y la disolución es a menudo más rápido si el metal puro es reemplazado por una amalgama M-Hg. En tales casos, el valor de E_o^0 depende no solamente de la naturaleza de la pareja M^{n+}/M y de la temperatura y de la fuerza iónica, sino también de la concentración de M en la amalgama. Las amalgamas pueden prepararse convenientemente bien por disolución del metal en mercurio puro o bien electrolizando una

disolución de una sal del metal, utilizando un cátodo de mercurio. Las solubilidades de los metales en mercurio varían ampliamente (39), y a menudo se forman amalgamas de dos fases; en tales casos, la concentración del metal en la amalgama puede permanecer constante por encima de un amplio rango de la relación máxima de metal a mercurio. Ya que muchas amalgamas son fácilmente oxidables, es imprescindible eliminar cuidadosamente el oxígeno disuelto en la disolución.

Pueden citarse como ejemplos de aplicación de electrodos metálicos y de electrodos de amalgama, el empleo de un electrodo de cadmio por FLENGAS (40) para el estudio del sistema $\text{Cd}^{2+}\text{-CN}^-$, de amalgama de cadmio por LEDEN (41) para el sistema $\text{Cd}^{2+}\text{-haluro}$. Un electrodo de mercurio fue utilizado para el estudio de la estabilidad de los complejos de mercurio(II) con bromuro (42) y yoduro (43) con grandes concentraciones de ligando. El sistema $\text{Ag}^+\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}$ ha sido estudiado por NILSSON (44) con un electrodo de plata, el sistema $\text{Cu}^+\text{-Cl}^-$ por NÁRAY-SZABÓ y SZABÓ (45) y el $\text{Cu(I)-difenilfosfinobenceno-m-sulfonato}$ por GEORGE y BJERRUM (46) con la ayuda de un electrodo de cobre. Los electrodos de amalgama fueron empleados por BIEDERMANN (47) en la investigación de la hidrólisis del indio (III) y por GRANER y SILLEN (48) y por OLIN (49) en la del bismuto (III). También ha sido utilizado un electrodo de amalgama de bismuto en la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos bismuto (III)-haluro por ARLAND y GRENTHE (50), y para los complejos de $\text{Bi(III)-difenilfosfinobenceno-m-sulfonato}$ por BJERRUM y WRIGHT (51). BUDEVSSKY y PLATIKANOVA (52) han estudiado recientemente el sistema plomo (II)-ditiocarbaminoacetato, utilizando un electrodo de amalgama de plomo.

Los electrodos metálicos y de amalgama obedecen a me-

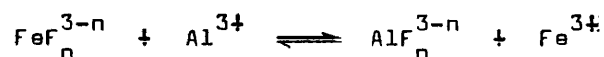
nudo la ecuación (1) hasta concentraciones de ion metálico de 10^{-3} ó 10^{-4} M, pero pueden comportarse erróneamente en disoluciones más diluídas. El límite superior de concentraciones para el que la ecuación (1) es válida viene fijado por la imposibilidad de mantener los coeficientes de actividad constantes si se producen grandes variaciones en la composición del medio iónico. Así, para soluciones de M^{n+} de concentración molar $[M^{n+}]$, Na^+ de concentración $(3-n[M^{n+}])$, y ClO_4^- (3M), la ecuación (1) sólo es aplicable en el rango $[M^{n+}] \leq 0,1M$ para los iones metálicos bivalentes y en el rango $[M^{n+}] \leq 0,05M$ para los iones metálicos trivalentes (53). Si bien los pares M^{n+}/M han sido utilizados generalmente en solución acuosa, la semicélula Ag^+/Ag ha sido también empleada en estudios de complejos de plata (I) en disolventes mixtos acuoso-orgánicos (54), y en disolventes orgánicos puros (55,56,57).

1.1.1.2.- Electrodos redox.

Los sistemas redox son utilizados también, frecuentemente, en la investigación de sistemas complejos. Normalmente se emplea un electrodo de platino brillante como electrodo inerte. Así, puede citarse la utilización del sistema Co^{2+}/Co^{3+} en el estudio de complejos de cobalto (III)-amina (58) y cobalto (III)-biguanida (59).

Por medio de una reacción competitiva apropiada es posible utilizar un método potenciométrico para estudiar sistemas que no dan por sí mismos un potencial propio de sistema reversible. Por ejemplo, las constantes de estabilidad de los complejos de aluminio (III) con fluoruro fueron determinadas por BROSET y ORRING (60), a partir de la influencia de los iones alu-

minio sobre el potencial del sistema $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}-\text{F}^-$. La concentración en el equilibrio de hierro (III), y por tanto el potencial del sistema, medido con el electrodo inerte de platino, viene determinada por la reacción de desplazamiento:



SCHMID y REILLEY (61) han determinado las constantes de formación de los complejos de AEDT con un gran número de iones metálicos siguiendo el equilibrio de la reacción:



(Y^{4-} simboliza el anión etilendiaminotetraacetato), utilizando un electrodo de mercurio. El potencial del electrodo de mercurio a 25°C es:

$$E = E_{\text{Hg}}^0 + 0,0296 \log [\text{Hg}^{2+}]$$

Considerando las constantes de estabilidad de los complejos HgY^{2-} y MY^{2-} , el potencial del sistema $\text{Hg}^{2+}-\text{M}^{2+}-\text{Y}^{4-}$ viene dado por:

$$E = E_{\text{Hg}}^0 + 0,0296 \log \frac{[\text{M}^{2+}][\text{HgY}^{2-}]}{[\text{MY}^{2-}]} + 0,0296 \log K_{\text{MY}} K_{\text{HgY}}$$

Como puede apreciarse, es necesario conocer el valor de K_{HgY} para poder calcular K_{MY} . Ese valor puede ser determinado midiendo el potencial de un electrodo de mercurio en una solución que contenga el quelato de mercurio (II) y un exceso de agente quelatante libre. Este mismo principio puede aplicarse a

diferentes agentes formadores de complejos y distintos electrodos metálicos adecuados.

1.1.1.3.- Electrodos de membrana o electrodos selectivos de iones.

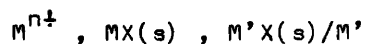
Los electrodos selectivos de iones (o electrodos de membrana) son muy prometedores en el estudio de los equilibrios de complejación, si bien actualmente la precisión con estos electrodos es normalmente menor que la que puede conseguirse con electrodos metálicos. Estos electrodos son especialmente importantes en la investigación de los equilibrios de complejación en los que intervienen iones metálicos alcalinos o alcalinoterreos, para los que los electrodos metálicos o de amalgama son descompuestos por el agua y no existen sistemas redox que puedan ser aplicados fácilmente.

Si bien la teoría de los electrodos de membrana no está lo suficientemente clara, el origen del potencial de estos electrodos está en las diferentes movilidades de los iones en la membrana, siendo ésta la consecuencia de las interacciones específicas entre los iones y los grupos funcionales de dicha membrana. Un electrodo de este tipo consiste en una membrana y en una solución interna de referencia en la cual se halla sumergido un electrodo de referencia, normalmente un electrodo de Ag/AgCl. Una revisión detallada de la literatura inicial referente a este tema ha sido realizada por PUNGOR y HAVAS (62). En los últimos años se han conseguido grandes progresos empleando materiales de recubrimiento con propiedades mecánicas favorables como, por ejemplo, goma de silicona. Los electrodos de vidrio fabricados con vidrios especiales responden a diferentes

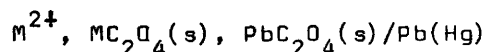
iones monovalentes. Esta propiedad ha sido utilizada por PALATY (63) para determinar la constante de estabilidad del débil complejo de sodio con AEDT. RECHNITZ y colaboradores han estudiado los sistemas ion sodio-malonato (64) e ion sodio-citrato (65) - empleando un electrodo de vidrio sensible al catión. Los cambiadores iónicos líquidos pueden aplicarse también como electrodos de membrana. El cambiador líquido está separado de la solución externa por medio de un disco de membrana inerte, extremadamente delgado y poroso. Así para un electrodo de membrana líquida sensible a los iones calcio se ha utilizado una sal cálcica de un derivado de un ácido organofosfórico (66). NAKAYAMA y RASNIC han estudiado recientemente (67) la disociación y estabilidad - del sulfato de calcio utilizando un electrodo de este tipo.

I.1.1.4.- Electrodos de tercer orden.

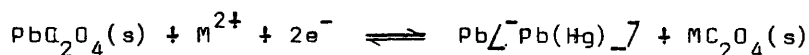
Los electrodos de tercer orden (68), los cuales pueden ser representados por:



han sido utilizados para estudiar un número muy pequeño de sistemas. JOSEPH (69,70) ha medido concentraciones libres de iones metálicos del Grupo II A (M^{2+}), utilizando el electrodo:



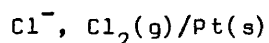
Puesto que la reacción en el electrodo puede escribirse como:



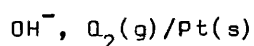
el potencial del electrodo en un medio iónico constante viene dado por la ecuación (1), donde el valor de E_0^0 depende asimismo de la composición de la amalgama. Este electrodo es reversible en el rango $[\text{M}^{2+}] > 10^{-3}\text{M}$, y ha sido utilizado para estudiar los complejos carboxílicos y aminocarboxílicos de calcio, estroncio y bario (69,70). Una interpretación rigurosa de la variación del potencial con la concentración de ligando libre debería tener en cuenta la formación de algunos complejos solubles e insolubles de plomo. Recientemente, BERECZ y SZITA (71) desarrollaron un electrodo $[\text{Al}^{3+}, \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}), \text{Hg}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Hg}]$ que respondía a los iones aluminio, estudiando el equilibrio en el sistema $\text{NaOH}-\text{Al}(\text{OH})_3$.

I.1.2.- Determinación potenciométrica de la concentración de ligando complejante (pL-metrías).

Si bien las concentraciones de iones haluro e iones hidroxilo pueden, en principio, ser determinadas utilizando semicélulas tales como:



y



los electrodos gaseosos de este tipo se utilizan muy raramente.

La concentración de iones hidroxilo puede ser determinada asimismo utilizando un electrodo reversible a los iones hidrógeno (ver apartado I.1.3). Ya que:

$$[OH^-] = K_w \cdot [H^+]^{-1}$$

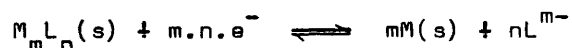
en un medio iónico constante, la concentración de ion hidroxilo puede ser calculada a partir del valor medido de $[H^+]$, supuesto que el producto iónico del agua K_w en dicho medio sea conocido, o bien pueda ser determinado.

Para la determinación potenciométrica de las concentraciones de ligandos diferentes a los iones hidroxilo pueden emplearse los siguientes tipos de electrodos:

- 1.- Electrodos de segunda especie.
- 2.- Electrodos de membrana o selectivos de iones.
- 3.- Electrodos redox.

I.1.2.1.- Electrodos de segunda especie.

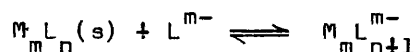
Si la reacción en el electrodo:



es reversible, la concentración de ligando puede ser determinada con la ayuda de un electrodo de segunda especie del tipo, $M/M_m L_n$, L^{m-} , donde M es normalmente plata (I) o mercurio (I). También se han utilizado electrodos de amalgama, en conjunción con los haluros de cobre (I), talio (I) y plomo (II) débilmente solubles, y con sales más solubles, tales como los fluoruros de cinc y cadmio (72,73,74).

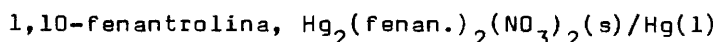
Si bien este tipo de electrodos reversibles a los aniones se utiliza frecuentemente como electrodos de referencia (75), son válidos asimismo para medir la concentración de ligando libre, especialmente la de aquellos (por ejemplo iones halu-

ro) que son bases conjugadas de ácidos fuertes. En estos casos debe comprobarse que la concentración de complejos aniónicos solubles formados entre M y L según la reacción:



es despreciable comparada con la concentración total de ligando L. Así, para la determinación de iones haluro pueden aplicarse convenientemente los electrodos de plata/haluro de plata.

Los electrodos de segunda especie pueden emplearse - también para medir la concentración libre de moléculas no cargadas. Por ejemplo, ANDEREGG (76) ha estudiado la estabilidad de los complejos de 1,10-fenantrolina utilizando la semicélula:



1.1.2.2.- Electrodos de membrana o selectivos de iones.

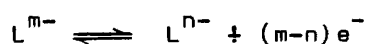
Muchos electrodos de membrana han sido ideados para - la determinación de ligandos (77). Resinas cambiadoras de aniones y diversos precipitados incorporados en materiales de soporte adecuados han sido empleados para este propósito. Los electrodos de membrana pueden usarse para la determinación de Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , CN^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} y ClO_4^- . El electrodo de membrana sensible a los iones yoduro fue utilizado por BURGER y PINTÉR (78) para estudiar la formación de los iones I_3^- y BiI^{2+} . De acuerdo con experiencias efectuadas, los electrodos fabricados con goma de silicona se deterioran si se sumergen en disolventes orgánicos. Para la determinación de fluoruro, FRANT y ROSS (79) desarrollaron un electrodo, en el que la membrana estaba -

constituida por un monocristal de F_3 La impurificado con una tierra rara para aumentar su conductividad (sales de Eu). Fue utilizado por LINGANE (80) para fines analíticos, y los excelentes resultados conseguidos mostraron la validez de su aplicación al estudio de la estabilidad de los complejos de F^- .

Particularmente útiles son aquellos electrodos selectivos para aniones para los que no pueden construirse electrodos de segunda especie. De cualquier modo, es necesario realizar un control muy cuidadoso de los experimentos para verificar que el potencial medido es una función única de la concentración de ligando libre, habiéndose comprobado que el potencial de un electrodo sensible a los iones tiocianato se ve también influenciado por aniones complejos (81).

1.1.2.3.- Electrodos redox.

Si la reacción en el electrodo:



es reversible y sólo la forma reducida es capaz de coordinarse con el ion metálico, es posible la aplicación de electrodos redox para la determinación de la actividad de ligando libre. De esta forma fueron estudiados por SCHULMAN y colaboradores (82)- los complejos de tiourea, dietilditiofosfato, etc.

La determinación de la concentración de ligando libre es muy importante debido a que ésta puede utilizarse en varios cálculos. La concentración de ligando libre puede ser calculada a partir de la concentración de ion metálico libre por un método de aproximación sucesiva desarrollado por LEDEN (83), habiéndose

dose comprobado que las concentraciones de ligando libre calculadas y las determinadas directamente son concordantes en el caso del sistema Cd(II)-ioduro.

I.1.3.- Determinación potenciométrica de la concentración de ion hidrógeno (pH-metrías).

La determinación de la concentración de ion hidrógeno como base para realizar el cálculo de constantes de estabilidad de complejos se basa en el hecho de que los ácidos conjugados de la mayoría de los ligandos son débiles, y consecuentemente la formación de complejos implica una competencia entre los protones y los iones metálicos por el ligando. En tales casos, la constante de formación del complejo puede obtenerse por medidas de pH.

La medida de la actividad del ion hidrógeno por medio de diferentes electrodos es, sin duda, el método más frecuentemente aplicado con vistas a obtener datos cuantitativos para la formación de complejos, habiéndose publicado excelentes monografías (84,85) sobre este tema.

Para la determinación potenciométrica del pH, los electrodos de hidrógeno, quinhidrona y vidrio son los más comúnmente utilizados. El electrodo de hidrógeno y la semicélula $H^+/H_2(g)$, Pt presenta una desventaja, y es que la medida es bastante laboriosa y el potencial de equilibrio sólo se alcanza lentamente. Sin embargo, dicho electrodo permite la medida más precisa de la concentración de ion hidrógeno.

El electrodo de quinhidrona no es aconsejable debido a que puede interferir químicamente en los equilibrios de complejación, ya que capta protones en medio fuertemente ácido (86) y

forma complejos con algunos iones metálicos (87).

Actualmente el electrodo de vidrio constituye un medio conveniente y preciso de medir el pH de soluciones acuosas. Debido a la alta resistencia del electrodo de vidrio se necesita un potenciómetro de válvula o de transistores (milivoltímetro electrónico) para realizar las medidas. La precisión de éstas (dependiendo de las condiciones experimentales y de la instrumentación) es de 0,002-0,1 unidades de pH. Es importante calibrar el instrumento con soluciones reguladoras de pH bien definido. La precisión puede aumentarse si la diferencia entre el pH medido y el pH del regulador no excede de una unidad de pH. En el caso de soluciones acuosas, el valor del pH puede obtenerse directamente por lectura en la escala del aparato, pero cuando se emplean disolventes mixtos, esto no puede hacerse así, debido al cambio del potencial de unión. VAN VITERT y HAAS (88) midieron el "pH" en mezclas dioxano-agua con el electrodo de vidrio, suponiendo que la lectura de escala es estrictamente proporcional al pH determinado con el electrodo de hidrógeno. La relación encontrada entre la lectura de escala (B) y el pH es:

$$\text{pH} = B - \log U_H$$

donde U_H es una función de la composición del disolvente. Si el valor de U_H es conocido, el verdadero pH puede obtenerse simplemente a partir de las medidas efectuadas con un electrodo de vidrio. VAN VITERT y FERNELIUS (89) han determinado los valores de U_H para soluciones acuosas de dioxano. Cuando se trabaja con disolventes mixtos es todavía más importante calibrar el instrumento frecuentemente con una solución reguladora.

También puede mencionarse que, de acuerdo con recien-

tes investigaciones (90), el electrodo metálico de paladio saturado por hidrógeno proporciona un valor del pH tan real y tan preciso como el tradicional electrodo de hidrógeno, siendo su manejo mucho más sencillo.

Cuando las medidas de pH se utilizan para la determinación de constantes de estabilidad hay dos maneras de efectuar las experiencias: a) el cambio de pH se mide como una función de la concentración de ligando, b) el pH se mide como una función de la concentración de ácido (o base) añadido a una concentración constante de ion metálico y de ligando. En este segundo caso, la concentración de ligando libre, que es la magnitud de la formación del complejo, puede variarse muy ampliamente.

I.1.4.- Determinación potenciométrica conjunta de la concentración de ion metálico libre y de la concentración de ion hidrógeno (pM-metrías y pH-metrías).

En el estudio de los equilibrios químicos han sido utilizadas frecuentemente medidas de pH y de pM. Esta técnica se adapta perfectamente al estudio de complejos quelatos donde la estequiometría del complejo (o complejos) formado es normalmente simple. La situación puede ser visualizada representando la constante condicional para la reacción de formación del complejo como una función del pH (91). Representaciones de este tipo indican los quelatos protonados e hidroxilados presentes en disolución, y proporcionan valores suficientemente buenos de sus constantes de estabilidad respectivas.

Las constantes de formación pueden determinarse a partir de medidas combinadas de pM y de pH de diferentes maneras. Una muy útil consiste en una valoración potenciométrica a una

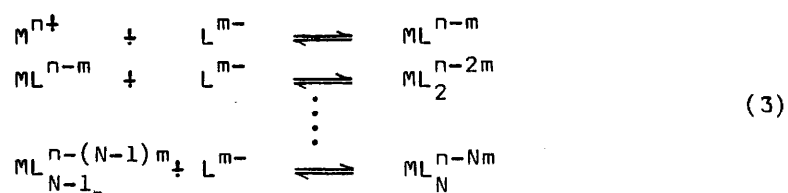
concentración constante de ion metálico o de ion hidrógeno libre, habiendo sido aplicada con éxito a complejos complicados del tipo metal-proteínas (92), donde las constantes de protonación del ligando son a menudo desconocidas. Otra posibilidad consiste en que dada una estequiometría conocida de la reacción de valoración, la composición de complejos ternarios ácidos y básicos puede determinarse convenientemente variando el pH de una disolución con una relación fija entre las concentraciones totales de ion metálico y de ligando (93), si las constantes de protonación del ligando son conocidas.

De cualquier modo, y debido a que será el método utilizado por nosotros en nuestras experiencias, el método de medidas conjuntas de pM y de pH ideado por A. RINGBOM y L. HARJU (91) será estudiado exhaustivamente en el capítulo (II.2).

A continuación, vamos a tratar aquellas funciones que hacen posible el cálculo de las constantes de formación de complejos a partir de las magnitudes medidas, en los apartados comentados hasta ahora.

I.1.5.- Funciones que relacionan constantes de equilibrio, balances de masa y concentraciones de algunas especies.

En el caso más simple de la formación de complejos sucesivos descrito por las ecuaciones:



las concentraciones totales del ion metálico y del ligando vienen dadas por las siguientes ecuaciones:

$$C_M = [M] + [ML] + \dots + [ML_N] = \sum_{i=0}^N [ML_i] \quad (4)$$

$$C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N] = [L] + \sum_{i=1}^N i [ML_i] \quad (5)$$

Las concentraciones en el equilibrio de cada complejo pueden expresarse por los productos de estabilidad, ya que:

$$\begin{aligned} C_M &= [M] (1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_N [L]^N) = \\ &= [M] \left(1 + \sum_{i=1}^N \beta_i [L]^i \right) \end{aligned}$$

puesto que:

$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i}$$

Además:

$$C_M = [M] \left(1 + \sum_{i=1}^N \beta_i [L]^i \right) = [M] \sum_{i=0}^N \beta_i [L]^i \quad (6)$$

ya que si $i=0$:

$$C_M = [M] \beta_0 [L]^0 = [M] \cdot 1$$

siendo $\beta_0=1$ por definición. De un modo análogo:

$$C_L = [L] + [M] \sum_{i=1}^N i \beta_i [L]^i \quad (7)$$

Es evidente que si las concentraciones totales y las concentraciones libres del ion metálico y del ligando son conocidas para una serie de disoluciones, los productos de estabilidad pueden ser calculados. Es conveniente introducir el número medio de coordinación (94) o número medio de ligandos L enlazados a cada grupo central M:

$$\bar{n} = \frac{c_L - [L]}{c_M} \quad (8)$$

que es una función de los productos de estabilidad y de la concentración de ligando libre solamente:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^N i \beta_i [L]^i}{\sum_{i=0}^N \beta_i [L]^i} \quad (9)$$

Un reagrupamiento de la función de formación de complejos da un polinomio:

$$\sum (\bar{n} - i) \beta_i [L]^i = 0 \quad (10)$$

del cual se sigue que si \bar{n} es conocido como una función de $[L]$ pueden obtenerse las constantes de estabilidad. Es obvio que la fracción molar de cada especie es también una función de los productos de estabilidad y de la concentración de ligando libre:

$$\alpha_n = \frac{\beta_n [L]^n}{\sum_{i=0}^N \beta_i [L]^i} \quad (11)$$

Es decir, la distribución de la concentración de las diferentes especies está inequívocamente determinada por la concentración de ligando libre. Si se mide la concentración $[M]$ de ion metálico central no complejoado, la relación $[M]/c_M$ da

α_0 .

La relación entre las constantes de estabilidad sucesivas determina la existencia, y en su caso la magnitud, de solapamiento en la formación de los distintos complejos sucesivos. Si esta relación es mayor de 10^3 - 10^4 la formación de los dos complejos en cuestión tiene lugar prácticamente por separado. En este caso el cálculo de las constantes de equilibrio es muy sencillo de realizar. En la mayoría de los casos, sin embargo, debe considerarse el solapamiento de los equilibrios. El modo más fácil de determinación de la función $\bar{n} = f(\angle^-L^-]$ es determinar directamente la concentración de ligando libre y emplear la ecuación (10). Como ha indicado BJERRUM (95) hay una posibilidad de cálculo indirecto de la función de formación del complejo basada en el principio de las soluciones correspondientes. Si las distribuciones de los complejos en dos soluciones son iguales aunque las concentraciones totales sean diferentes, el valor de la función de formación del complejo y las concentraciones de ligando libre son iguales en dichas soluciones:

$$\bar{n} = \frac{C_L - \angle^-L^-]}{C_M} = \frac{C'_L - \angle^-L^-]}{C'_M} \quad (12)$$

Esta ecuación puede resolverse tanto para \bar{n} como para $\angle^-L^-]$:

$$\bar{n} = \frac{C_L - C'_L}{C_M - C'_M} \quad (13)$$

$$\angle^-L^-] = \frac{C_M C'_L - C'_M C_L}{C_M - C'_M} \quad (14)$$

La situación es más complicada si el ligando L es una base débil y se produce por consiguiente su protonación. El ba-

lance de masas en este caso viene dado por las tres ecuaciones siguientes:

$$C_M = \sum_0^N [L^{-ML_i}] = [L^{-M}] \sum_0^N \beta_i [L^{-L}]^i \quad (15)$$

$$C_L = \sum_0^j [L^{-H_jL}] + \sum_1^N i [L^{-ML_i}] = [L^{-L}] \sum_0^j \beta_{H_j} [L^{-H}]^j + [L^{-M}] \sum_1^N i \beta_i [L^{-L}]^i \quad (16)$$

$$C_H = \sum_1^j j [L^{-H_jL}] + [L^{-H}] + [L^{-OH}] = [L^{-L}] \sum_1^j j \beta_{H_j} [L^{-H}]^j + [L^{-H}] - K_w [L^{-H}]^{-1} \quad (17)$$

Se deduce entonces que la función de formación del complejo en este caso será bastante similar a la del caso anterior, pero la concentración del ligando libre debe multiplicarse por el coeficiente $\alpha_{L(H)}$ correspondiente:

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L^{-L}] \alpha_{L(H)}}{C_M} \quad (18)$$

Evidentemente el principio de las soluciones correspondientes es válido en este caso sólo cuando sean considerados también los coeficientes $\alpha_{L(H)}$:

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L^{-L}] \alpha_{L(H)}}{C_M} = \frac{C'_L - [L^{-L}] \alpha'_{L(H)}}{C'_M} \quad (19)$$

de donde se sigue que:

$$\bar{n} = \frac{C'_L \alpha_{L(H)} - C_L \alpha'_{L(H)}}{C'_M \alpha_{L(H)} - C_M \alpha'_{L(H)}} \quad (20)$$

y

$$[L^{-L}] = \frac{C'_M C_L - C_M C'_L}{C'_M \alpha_{L(H)} - C_M \alpha'_{L(H)}} \quad (21)$$

Ya que $\alpha_{L(H)}$ depende s3lamente de $[H^-]$, para el mismo pH los valores de los coeficientes ser3n los mismos y las ecuaciones anteriores pueden escribirse simplificadas, es decir:

$$\bar{n} = \frac{C'_L - C_L}{C'_M - C_M} \quad (22)$$

y

$$[L^-] = \frac{C'_M C_L - C_M C'_L}{(C'_M - C_M) \alpha_{L(H)}} \quad (23)$$

Se deduce entonces que, en el caso de que el ligando sea una base d3bil, las disoluciones correspondientes pueden prepararse de dos maneras: bien a un pH constante o bien a un pH variable.

Las curvas de distribuci3n de concentraciones son menos err3neas en el caso de que el ligando sea una base d3bil. La distribuci3n de las diferentes especies complejas depende de la relaci3n de concentraciones totales de ligando y metal.

La situaci3n es incluso m3s complicada si el propio complejo est3 protonado, o bien ha de considerarse la formaci3n de complejos polinucleares. En este 3ltimo caso el n3mero medio de coordinaci3n no es una magnitud caracterfstica, \bar{n} no es una funci3n 3nica de $[L^-]$, sino que depende tambi3n de $[M^-]$. La dependencia de \bar{n} con C_M es un dato v3lido para predecir la formaci3n de complejos polinucleares. El principio de soluciones correspondientes no puede ser aplicado en este caso.

1.1.6.- C3lculo de las constantes de estabilidad a partir de datos potenciom3tricos experimentales.

Estos cálculos se llevan a cabo a partir de los datos potenciométricos obtenidos en las células de medida conteniendo sistemas tales que cada semicélula obedezca a la ecuación de NERNST:

$$E = E_1^0 + E_j - \frac{RT}{nF} \ln C \quad (24)$$

donde C es un término de concentración y E_j es el potencial de unión, y suponiendo que:

- 1) Los coeficientes de actividad se mantengan constantes, de tal modo que C dependa sólo de la concentración de una o más especies.
- 2) La temperatura de la célula pueda ser controlada dentro de un intervalo razonable de temperaturas.
- 3) El potencial de unión E_j sea despreciable o pueda ser determinado.
- 4) El valor de E_1^0 pueda ser obtenido utilizando disoluciones en las que C es conocida.

Si estas condiciones se cumplen es posible, a partir de los valores medidos del potencial E , y mediante desarrollos matemáticos o representaciones gráficas calcular las constantes de estabilidad de los complejos existentes en disolución. Si sólo se forman complejos mononucleares en disolución los términos \bar{n} (número medio de ligandos) y α_n (fracción del ion metálico central que se encuentra en la forma de un complejo particular ML_n) son funciones sólo de la variable $[L]$ (concentración de ligando libre) y de los parámetros β_i . Por lo tanto N ecuaciones simultáneas del tipo:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=0}^N i \beta_i [\text{L}^-]_f^i}{\sum_{i=0}^N \beta_i [\text{L}^-]_f^i}$$

ó:

$$\alpha_n = \frac{\beta_n [\text{L}^-]_f^n}{\sum_{i=0}^N \beta_i [\text{L}^-]_f^i}$$

pueden, en principio, resolverse para los N valores buscados de

β_i .

Naturalmente si se forman complejos polinucleares o complejos de ligando mixto, tanto α_n como \bar{n} no son funciones únicas de $[\text{L}^-]_f$, sino que dependen además de la concentración del ion metálico central y de la concentración del ligando secundario respectivamente, por lo que en tales ocasiones la utilización de funciones $\alpha_n = f([\text{L}^-]_f)$ ó $\bar{n} = f([\text{L}^-]_f)$ conduce a resultados muy erróneos.

Es posible afirmar que cuando los datos potenciométricos provengan de un electrodo reversible a la concentración de iones metálicos libres $[\text{M}]_f$, es decir, los electrodos empleados sean electrodos metálicos o de amalgama, las constantes de estabilidad de los complejos mononucleares formados pueden calcularse a partir de la función $\alpha_0 = f([\text{L}^-]_f)$ utilizando los métodos, bien matemáticos bien gráficos, que se describen en los capítulos 3 y 5 de la obra de ROSSOTTI y ROSSOTTI (34) y en el capítulo 4 del libro de BECK (35), no entrando aquí en detalles sobre cada uno de los diversos métodos que pueden emplearse. Si en la ecuación (24) el término C representa la concentración de

ligando libre $[L]$, dicha concentración puede ser calculada a partir de medidas de potencial, por lo que la función $\bar{n}=f([L])$ para los complejos de iones metálicos con L puede obtenerse --- fácilmente mediante las ecuaciones (24) y (8); y por consiguiente pueden calcularse las constantes de estabilidad. Este método no ha sido ampliamente utilizado, ya que sólo se conocen unos pocos electrodos reversibles a los aniones, condición indispensable para que la ecuación de NERNST pueda ser aplicable a sistemas donde exista ligando libre.

Cuando la formación sucesiva de complejos ocurre en etapas separadas, el valor recíproco de la concentración de ligando libre en el valor mitad del número medio de coordinación es aproximadamente igual a la constante de estabilidad:

$$K_n = \frac{1}{[L]_{n-1/2}} \quad (25)$$

La aplicación de esta relación simple a sistemas donde la condición básica, que es la formación separada de los complejos, no se cumpla puede ser fuente de errores extremos. A partir de datos potenciométricos, las constantes de estabilidad de los diferentes complejos pueden obtenerse convenientemente mediante la función de LEDEN (96):

$$F(L) = \frac{C_M - [L]^N}{[L]^N} = \sum_{i=1}^N \beta_i [L]^{i-1} \quad (26)$$

o la función de FRONAEUS (97):

$$X(L) = \frac{C_M}{[L]^N} = \sum_{i=0}^N \beta_i [L]^i \quad (27)$$

Estas y otras funciones similares son válidas para el cálculo de constantes de estabilidad de complejos sucesivos, -- bien por iteración numérica o bien por métodos gráficos (vease capítulo 5 de la obra de ROSSOTTI y ROSSOTTI "Determination of Stability Constants" (34)). También es posible (98,99) aplicar el principio de las soluciones correspondientes a la evaluación de constantes de formación a partir de datos potenciométricos.

La medida de la concentración de ion hidrógeno libre de disoluciones de distinta composición analítica puede ser empleada para estudiar diversos tipos de equilibrios en los cuales se hallan involucrados protones. Así, para un sistema H,L:

$$\bar{n}_H = \frac{C_H - [LH^+] - [L^-OH^-]}{C_L} \quad (28)$$

donde \bar{n}_H es el número medio de iones hidrógeno enlazados a cada ligando, C_H es la concentración total de ion hidrógeno disociable, y $[L^-OH^-]$ puede ser despreciada normalmente en soluciones de $pH < 7$. Las constantes estequiométricas de equilibrio para la formación de los ácidos LH_j pueden ser calculadas a partir de la función experimental $\bar{n}_H = f([LH^+])$ por uno de los métodos usuales (vease capítulo 5 de "Determination of Stability Constants" (34)). El grado de formación de los hidroxo-complejos de iones metálicos viene dado análogamente por:

$$\bar{n} = \frac{[LH^+] - C_H - [L^-OH^-]}{C_M} \quad (29)$$

y las constantes de hidrólisis pueden calcularse a partir de la función $\bar{n} = f([LH^+])$ o, si existen especies polinucleares, a partir de las funciones $\bar{n} = f([LH^+], C_M)$.

Las medidas de la concentración de ion hidrógeno pueden utilizarse para seguir la reacción de complejación en un gran número de sistemas M,L,H donde el ligando L puede combinarse con protones. En este procedimiento el cálculo de las constantes de estabilidad se realiza a partir de la función experimental $[H^+] = f(c_M, c_L, c_H)$.

La expresión usual para \bar{n} :

$$\bar{n} = \frac{c_L - [L]}{c_M}$$

en el caso de ligandos débilmente básicos, ha de escribirse en la forma:

$$\bar{n} = \frac{c_L - [L^{1-}]}{c_M} \quad (30)$$

y donde la función $\alpha_{L(H)}$ viene definida como:

$$\alpha_{L(H)} = 1 + \frac{[H^+]}{K_{H,Z}} + \frac{[H^+]^2}{K_{H,Z} \cdot K_{H,Z-1}} + \dots + \frac{[H^+]^Z}{K_{H,Z} \cdot K_{H,Z-1} \dots K_{H,1}} \quad (31)$$

donde Z es el número máximo de protones que pueden ser captados por el ligando. La ecuación para la concentración de ligando libre puede obtenerse considerando balances de masas tales como:

$$c_L = \sum_{j=0}^Z [H_j L^{j-1}] + \sum_{i=1}^N i [ML_i] \quad (32)$$

$$c_M = \sum_{i=0}^N [ML_i] \quad (33)$$

así como las constantes de disociación ácidas del ligando y la condición de electroneutralidad, es decir:

$$\begin{aligned}
 \alpha_L^{1-} = & \frac{C_L [\text{NaOH}] + [\text{HCl}] - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{Z[\text{H}^+]^Z + (Z-1)[\text{H}^+]^{Z-1}[\text{H}^+] + \dots + [\text{H}^+]} \quad (34) \\
 & \frac{K_{H,1} \cdot K_{H,2} \cdot \dots \cdot K_{H,Z}}{K_{H,2} \cdot K_{H,3} \cdot \dots \cdot K_{H,Z} + \dots + K_{H,Z}}
 \end{aligned}$$

Todos los términos de la ecuación (34) son conocidos o medibles: la concentración total de ligando (C_L), la concentración de la base o el ácido añadidos ($[\text{HCl}]$ y $[\text{NaOH}]$), el pH y las constantes de disociación ácida del ligando. Por lo tanto, las constantes de estabilidad de los complejos formados pueden ser calculadas utilizando las ecuaciones (30) y (34).

Estas ecuaciones proveen la solución general del problema del cálculo de constantes de formación de complejos a partir de medidas de pH. Otro tratamiento general es el dado por IRVING y ROSSOTTI (34). Debe mencionarse que en el caso de la formación de complejos muy estables el método no puede aplicarse directamente, si bien la constante de estabilidad puede determinarse estudiando reacciones competitivas apropiadas (100).

Si las cantidades medidas en todos los procedimientos potenciométricos vistos hasta aquí no tienen error, las constantes determinadas serían iguales independientemente de los métodos de cálculo aplicados. Sin embargo, las diferentes funciones que pueden emplearse, y que son básicamente equivalentes, no son igual de sensibles a los errores de los distintos datos medidos, y por consiguiente las constantes calculadas pueden muy bien no ser las mismas. Debido a la propagación del error las constantes de los complejos superiores están afectadas por un error mayor cuando se han empleado métodos simples de cálculo. Cuando se utilizan métodos gráficos para el tratamiento de los datos experimentales la dispersión de los puntos proporciona alguna información sobre el error de las constantes de equilibrio

pero el valor numérico de la incertidumbre sólo puede obtenerse aplicando calculadoras de alta velocidad. En este caso -- puede hacerse un tratamiento estadístico de los datos y la serie de constantes donde el conjunto del cuadrado de los errores muestre un mínimo es estimada como la más fidedigna. Actualmente hay disponible un gran número de diferentes programas de calculador generales y especiales (101-105). Sin embargo, siempre representa una ayuda realizar un cálculo gráfico sencillo exploratorio antes de proceder a la manipulación de los datos por el calculador electrónico. Un tratamiento preliminar de este tipo da un conocimiento general sobre el sistema en cuestión y permite la selección del método de cálculo apropiado. Debe tenerse en cuenta que, a menos que el valor del factor intensivo sea extremadamente alto, las especies presentes en pequeña concentración escapan a la detección. Existen algunos tratamientos -- con matrices algebraicas de datos potenciométricos (106) que suministran el número de las especies predominantes. Esta información facilita los cálculos posteriores.

1.2.- Objeto del presente Trabajo.

En esta memoria se ha proseguido la línea de investigación iniciada en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid sobre la determinación potenciométrica de constantes de estabilidad de los complejos formados por distintos cationes metálicos con ligandos polidentados, que fue comenzada en el año 1977 (107), utilizando el método ideado recientemente por A. -- RINGBOM y L. HARJU (91) como método de trabajo.

Se han estudiado los cationes divalentes Hg(II) , Cu(II) y Cd(II) empleando un electrodo de amalgama líquida del metal -- cuyo catión se encuentra en disolución, en los casos donde no -- se dispone de un electrodo metálico que responda adecuadamente o de un electrodo selectivo del catión a estudiar como electrodo indicador de la actividad del ion metálico libre. Como reactivos complejantes de estos iones se han utilizado preferentemente ácidos aminopolicarboxílicos, con el fin de estudiar los complejos quelatos formados. Se ha llevado a cabo previamente -- un estudio de las curvas intensidad-potencial de los sistemas -- susceptibles de ser estudiados, utilizando como electrodo de -- trabajo el electrodo indicador de la actividad del ion metálico de que se trate en cada caso, con el propósito de predecir cuáles de aquellos sistemas proporcionarán potenciales de equili--brio, y por consiguiente su estudio será posible por el método potenciométrico directo de RINGBOM y HARJU.

En el caso particular del ion Cd(II) se han determina--do las constantes de formación de los complejos de estequiome--tría 1:1 y 1:2 de dicho catión con diversos tipos de aminoáci--dos.

Una vez estudiados los sistemas binarios, se ha procedido, mediante la aplicación del método de RINGBOM-HARJU ampliado posteriormente por L. HARJU (108), a la determinación de las constantes de estabilidad de complejos de ligando mixto del tipo $M(II)$ -ácido aminopolicarboxílico-ligando secundario, empleando el amoníaco como ligando secundario en el caso del $Hg(II)$ y diversos aminoácidos en los casos del $Cu(II)$ y del $Cd(II)$.

Entre los cationes trivalentes se han estudiado los complejos de $In(III)$ y $Bi(III)$ con diversos tipos de ligandos que proporcionan sistemas reversibles sobre un electrodo de trabajo de amalgama líquida de In y Bi respectivamente, así como complejos de ligando mixto donde el $In(III)$ actúa como catión metálico central y el ácido iminodiacético como complejante principal.

En este trabajo se dan asimismo las bases teóricas para todos los casos estudiados, haciendo especial hincapié sobre los complejos de ligando mixto debido al gran auge que está tomando su estudio actualmente. Es ésta la razón por la que dentro del apartado de tratamiento general del equilibrio de formación de complejos, se dedicará un subapartado al estudio, en profundidad, de este tipo de complejos, pudiendo considerarse que forma el núcleo principal de esta Memoria.

Por último, en cada capítulo se discuten los resultados obtenidos por el método potenciométrico utilizado por nosotros, así como las variaciones que se han efectuado sobre la teoría primitiva con el objetivo de una aplicación más correcta de dicho método a cada sistema estudiado en particular. Se han comparado tales resultados con los encontrados en la bibliografía, lo que permite deducir la fiabilidad del método de trabajo empleado.

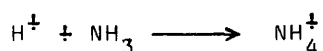
II.- PARTE TEORICA.

II.1.- Tratamiento general del equilibrio de formación de complejos.

Es muy conocido el hecho de que los iones hidrógeno y acetato están predominantemente asociados para formar moléculas neutras en una solución diluida de ácido acético. Por ejemplo, en una solución de ácido acético 0,05 M a 25°C, la molécula --- neutra supone el 98,2 por ciento del total de los grupos acetato presentes (109); por esta razón al ácido acético se le ha -- atribuido el carácter de electrolito débil. El fenómeno de asociación iónica está muy extendido, no sólo ocurre en todas las disoluciones de electrolitos débiles, sino que se ha puesto también de manifiesto en la interacción entre dos o más espe--- cies en solución de los denominados electrolitos fuertes, los - cuales previamente se consideraban como completamente disocia-- dos. Por ejemplo, se ha demostrado (109) que soluciones 0,1 M - de sulfato de cobre y nitrato potásico a 25°C, contienen aproxi-- madamente el 57 y el 3 por ciento, respectivamente, de molécu-- las neutras.

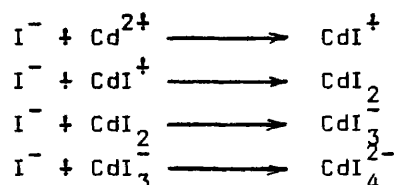
Un complejo puede definirse como una especie formada por la asociación de dos o más especies simples, cada una de -- las cuales son capaces de tener existencia independiente.

La formación de complejos no está restringida, por su puesto, a la asociación entre dos iones de carga opuesta. Un -- protón, un catión metálico u otra especie cargada positivamente puede reaccionar con un donador de electrones, tanto si está car-- gado negativamente, como si es eléctricamente neutro, o incluso si está cargado positivamente (110). Las reacciones:





son típicas de formación de complejos entre cationes y donadores electrónicos neutros o catiónicos. Análogamente, un anión puede combinarse con un aceptor de electrones sin tener en cuenta su carga. Un ejemplo es la formación de los sucesivos complejos iodurados de cadmio:



La interacción entre un donador de electrones y un aceptor puede darse también si ambas especies son neutras; ejemplos típicos de complejos de este tipo son los complejos de yodo con benceno y otros sistemas aromáticos (111). Por otra parte, los cationes pueden actuar a veces como donadores de electrones con respecto a ligandos con orbitales π vacantes, por ejemplo, en complejos de cobre (I) y plata (I) con moléculas orgánicas insaturadas (112).

Teniendo en cuenta la solvatación de los iones metálicos en disolución acuosa, podemos representar una reacción de complejación por la siguiente ecuación:



donde L puede ser una molécula o un ion cargado. El término li

gando se refiere a cualquier anión o molécula neutra que sea capaz de coordinarse con un ion metálico.

El número de átomos donadores de electrones enlazados al ion metálico constituye el número de coordinación de dicho ion metálico. Este, evidentemente, no es necesariamente igual al número de moléculas de ligando coordinadas; los ligandos multidentados pueden actuar como agentes quelatantes. El número de coordinación y la configuración del complejo es característico, pero no es necesariamente único para un ion metálico dado, ya que dicho ion puede tener más de un número de coordinación dependiendo de la valencia del átomo central y de la naturaleza del ligando coordinado.

II.1.1.1.- Capacidad de complejamiento de los metales.

La diferente capacidad de los iones metálicos para coordinarse con un ligando puede considerarse basándose en el tamaño, la carga y la deformabilidad del ion central entre otros datos. SCHWARZENBACH clasifica a los cationes, de acuerdo con su tendencia a complejarse, en tres grupos (113).

GRUPO A: Cationes con configuración de gas noble. Pertenecen a este grupo los cationes monovalentes de los metales alcalinos, los cationes divalentes de los alcalinoterreos y los cationes trivalentes del boro, aluminio, escandio e itrio.

La estabilidad de los complejos viene determinada en estos casos predominantemente por las atracciones electrostáticas. Así se formarán complejos estables entre iones pequeños y de carga elevada. El oxígeno (OH^- , O^{2-} y H_2O) y el F^- son donadores eficientes. Los hidroxocomplejos de los cationes de este grupo son más estables que los complejos con aminas y con cianu

ro; los complejos fluorurados son más estables que los otros haluro complejos.

La tendencia a formar complejos es bastante mayor en los alcalinoterreos que en los alcalinos. La estabilidad de sus complejos decrece según la secuencia $Mg \approx Ca > Sr > Ba > Ra$, lo que está de acuerdo con el aumento del tamaño del ion. Existe una tendencia general de aumento de la fuerza de un enlace de coordinación dependiendo de la carga del ion. Una consecuencia de la fuerte influencia de la carga es que muchos iones metálicos de valencia elevada exhiben tendencias similares a las de los cationes del grupo A, aunque no posean configuración de gas noble.

GRUPO B: Cationes con orbitales d completamente ocupados. Estos orbitales d de los cationes de este grupo son fácilmente polarizados por el campo de los ligandos, por lo que las interacciones entre los átomos donadores y los iones centrales son más profundas que en el grupo A, lo que repercute en una mayor estabilidad de los complejos. La diferencia de electronegatividad entre el ion metálico y el átomo donador es el factor decisivo en la fuerza del enlace para los iones de este grupo. En los complejos con cationes del grupo B, el nitrógeno y el azufre son donadores más eficientes que el oxígeno; la estabilidad de los haluro complejos aumenta en el orden $F \ll Cl < Br < I$. El poder polarizante de los iones del grupo del cinc aumenta -- del cinc al mercurio; la estabilidad de sus complejos varía según la secuencia $Zn \leq Cd < Hg$. Los pequeños iones trivalentes --- Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} tienen propiedades similares a los cationes -- del grupo A por lo que respecta a su capacidad de formar complejos.

GRUPO C: Cationes de los metales de transición con --

subcapas incompletas. Los complejos de los elementos de transición con orbitales d vacantes son los más estables. La teoría del campo ligando explica aceptablemente la química de coordinación de estos cationes.

El efecto de estabilización del campo de determinados ligandos en una disposición estérica particular depende del número de electrones d . El ejemplo más común de esta dependencia es la secuencia de estabilidad en el grupo de complejos octaédricos de los iones metálicos divalentes de transición $3d$, donde se ha comprobado que la mayor estabilización corresponde a los iones centrales con estructura electrónica d^3 y d^8 .

Las suposiciones de la teoría del campo del ligando se cumplen para la mayoría de los complejos octaédricos con oxígeno, nitrógeno y azufre como átomos donadores. Esto viene expresado por la secuencia de IRVING-WILLIAMS (114) de estabilidades de complejos metálicos divalentes $Mn < Fe < Co < Ni \leq Cu > Zn$.

Para los complejos octaédricos de los iones metálicos trivalentes de transición $3d$, la energía de estabilización del campo del ligando dependerá de si el ligando ejerce un efecto de desdoblamiento débil o fuerte sobre los orbitales d .

Para complejos tetraédricos en un campo del ligando débil la máxima estabilización se da en los iones con estructura d^2 o d^7 (por ejemplo $V(III)$ y $Co(II)$), y es cero para los iones d^5 , tales como $Mn(II)$ y $Fe(III)$. Por otra parte, un campo del ligando fuerte cambia la situación y la máxima estabilización es ahora para el ion d^7 . Sin embargo, el efecto del campo del ligando es mucho menor en los complejos tetraédricos que en los complejos octaédricos (115).

II.1.2.- Capacidad de complejamiento de los ligandos.

La configuración y estabilidad de un complejo están determinadas por las propiedades fundamentales de un ligando dado. Existen numerosos factores que deben ser considerados, a saber, el número total de centros donadores, las propiedades que afectan a la naturaleza del enlace de coordinación, la configuración del complejo formado, etc. Desde el punto de vista analítico, la carga global del complejo es importante. Los agentes complejantes que dan lugar a iones son válidos para procesos de enmascaramiento. Los complejos o quelatos no electrolitos son normalmente poco solubles en agua, y por tanto encuentran aplicaciones útiles en precipitación y extracción.

II.1.2.1.- Átomos donadores.

La mayoría de los ligandos son partículas poliatómicas que poseen un cierto número de átomos donadores. Normalmente un átomo donador sólo proporciona un único par de electrones al ion central. Los más importantes de estos átomos son: C, N, P, As, Sb, O, S, Se, Te, F, Cl, Br, I.

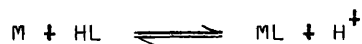
La formación de un enlace entre el átomo donador de un ligando y el ion central puede interpretarse mediante el concepto de LEWIS de ácidos y bases. El átomo donador proporciona un único par de electrones al ion central, de modo que el ligando actúa como una base de LEWIS y el ion metálico central como un ácido de LEWIS. Los enlaces de coordinación pueden tener un carácter más o menos covalente, dependiendo de las electronegatividades de las dos especies. El resto de la molécula de ligando influye sobre el poder donante de un átomo donador dado, y el donador influye asimismo sobre las propiedades del resto del ligando.

Algunas reglas generales interesantes que se pueden - citar son: los complejos con nitrógeno se hacen más débiles con el aumento de la sustitución (por ejemplo $\text{NH}_3 > \text{RNH}_2 > \text{R}_2\text{NH} > \text{R}_3\text{N}$). Por otra parte, la sustitución aumenta el poder donador del azufre (por ejemplo $\text{R}_2\text{S} > \text{RHS}$). Para los iones metálicos del grupo A el oxígeno es mejor átomo donador que el nitrógeno, y éste, a su vez, es mejor que el azufre (116). Para los iones del grupo B y los metales de transición el nitrógeno da los complejos más estables, y el orden de capacidad de complejamiento es $\text{N} > \text{S} > \text{O}$.

Para los quelatos, la estabilidad dependerá de la naturaleza de los átomos donadores, por ejemplo, la variación de entalpía para los quelatos de cobre (II) con combinaciones de átomos donadores, decrece en el orden $(\text{N}+\text{N}) > (\text{N}+\text{O}) > (\text{S}+\text{O}) > (\text{O}+\text{O})$ (117).

II.1.2.2.- Basicidad del ligando.

Utilizando los conceptos de ácidos y bases de LEWIS, es lógico sugerir la posibilidad de una correlación entre la basicidad del ligando y la estabilidad de sus complejos con un metal dado. Para muchos complejos, tanto de ligandos monodentados como quelatantes, se ha obtenido una relación lineal entre $\log K_{\text{ML}}$ y $\text{p}K_{\text{HL}}$ para diversos ligandos de un tipo determinado (118). Esta correlación lineal significa que la constante de equilibrio K de la reacción de desplazamiento:



que es esencialmente un producto de las dos constantes $K = K_{\text{ML}} \cdot K_{\text{HL}}$, siendo:

$$K_{ML} = \frac{[ML^-]}{[M^-][L^-]} \quad \text{y} \quad K_{HL} = \frac{[L^-][H^+]}{[HL^-]}$$

permanece igual para ligandos del mismo tipo.

Estudios más detallados han demostrado que tales correlaciones lineales son sólo aproximadas y se verifican sólo para ligandos estrechamente relacionados que forman enlaces de coordinación del mismo tipo. Los ligandos quelatantes deben formar un número igual de anillos quelatos del mismo tamaño.

II.1.2.3.- Correlaciones entre la estructura del ligando y la estabilidad de los quelatos.

TAMAÑO DEL ANILLO QUELATO. Se ha demostrado mediante datos termodinámicos sobre los equilibrios de formación de complejos quelatos que los más estables son aquellos que poseen -- anillos de cinco eslabones, suponiendo que existen sólo enlaces simples en el anillo. La estabilidad de un anillo quelato de -- seis eslabones es más baja en conjunto, si no se incluyen do -- bles enlaces. La estabilidad de los quelatos con anillos grandes se aproxima a un valor límite que corresponde al complejo -- análogo con varios ligandos monodentados. Un comportamiento --- opuesto a esta regla general puede observarse con los complejos de Ag(I) con polimetilendiaminas. El aumento, en este caso, en la estabilidad de estos quelatos con el aumento del tamaño del anillo puede explicarse por una reducción gradual de la tensión en el anillo enlazado junto a los orbitales d_{sp} del ion plata(I).

EFFECTOS DE LOS SUSTITUYENTES. La mayor estabilidad de algunos quelatos puede explicarse por el efecto estabilizante -- del sistema resonante de la molécula sobre el anillo quelato.

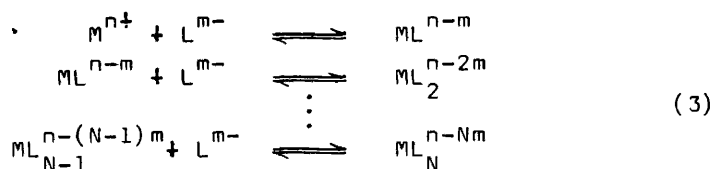
Cuando un agente quelatante es cambiado por uno análogo con una configuración molecular más rígida, normalmente se produce un cambio favorable en la energía libre de GIBBS. Por ejemplo, la estabilidad de los quelatos de 1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacetato es mayor que la de los correspondientes complejos de etilendiaminotetraacetato. La formación de una estructura del quelato más rígida está acompañada por una pérdida menor de grados de libertad y el cambio de entropía es entonces más positivo.

EL NUMERO DE ANILLOS QUELATOS. Siempre que haya aún un número apropiado de centros de coordinación en el ion central accesibles a los grupos donadores sobrantes de la molécula quelatante, la formación de nuevos anillos quelatos ocasiona un aumento de la estabilidad global del complejo quelato, es decir, el efecto quelato aumenta en proporción al número de anillos -- quelatos formados.

II.1.3.- Tipos de equilibrios de complejación.

A continuación se exponen los diferentes tipos de --- equilibrios de formación de complejos y se dan algunos ejemplos (119).

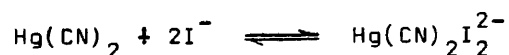
II.1.3.1.- Formación de complejos sucesivos mononucleares.



Dependiendo del valor de n , m y el número de ligandos coordinados, los complejos formados pueden ser cationes, aniones o moléculas neutras. Es necesario considerar que en ausencia de otras moléculas donadoras, la reacción de formación del complejo es de hecho una reacción de sustitución, y la no consideración de esta característica importantísima del equilibrio puede conducir a serios errores en el cálculo y la interpretación de las constantes de estabilidad. No obstante, y por motivos de simplicidad, las moléculas de disolvente no se escribirán en los equilibrios químicos que consideremos.

II.1.3.2.- Formación de complejos de ligando mixto.

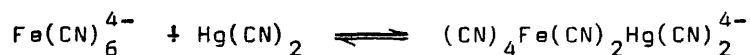
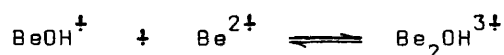
Cuando ligandos diferentes se enlazan a un mismo ion metálico central, se forman complejos de ligando mixto. Esto puede ocurrir por sustitución de un ligando por otro, o por la expansión de la esfera de coordinación. Ejemplos de estos dos tipos de procesos de complejación pueden ser:



Si se considera la molécula de disolvente coordinada, incluso el complejo "simple" puede ser contemplado como un complejo de ligando mixto. Algunas veces se utiliza el término --- "complejos ternarios" para designar a las especies de ligando mixto, aunque no sea absolutamente correcto.

II.1.3.3.- Complejos polinucleares.

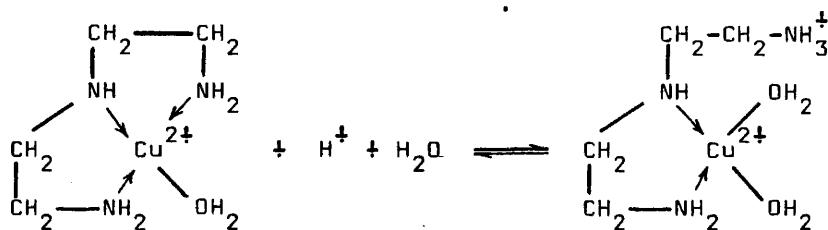
Los complejos polinucleares contienen más de un ion metálico por complejo, estando enlazados dichos centros metálicos por uno o más átomos donadores que actúan como puentes. Teniendo en cuenta los iones centrales puede distinguirse entre complejos homopolinucleares y heteropolinucleares:



En los complejos polinucleares existen ligandos coordinados simultáneamente a dos iones metálicos conectándolos como si fueran puentes. Considerando el ligando, pueden clasificarse dichos ligandos puentes en monoatómicos, oligoatómicos y poliatómicos. Evidentemente, los ligandos multidentados pueden realizar fácilmente el papel de ligandos puentes, aunque incluso un ligando monoatómico como el ion I^- puede servir como tal.

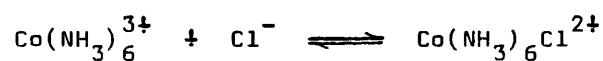
II.1.3.4.- Complejos protonados.

Los complejos protonados se forman cuando un ligando coordinado se protona parcialmente sin que se produzca ruptura de todos los enlaces entre el ion metálico y el ligando. Por ejemplo, el complejo de cobre (II) con dietilentriamina puede captar uno o dos protones sin que ocurra la ruptura completa de los complejos:



II.1.3.5.- Coordinación de esfera externa.

La coordinación de esfera externa tiene lugar cuando ocurre una asociación entre un complejo coordinativamente saturado y un ligando sin que ocurra ningún cambio en la esfera interna:



II.1.4.- Tipos de constantes de equilibrio en las reacciones de complejación.

Todos los equilibrios anteriormente mencionados pueden ser tratados cuantitativamente por la ley de acción de masas. La constante del equilibrio, que es la medida de la estabilidad termodinámica de las especies en cuestión, se denomina frecuentemente como constante de estabilidad. Para una reacción general de formación de un complejo (33) puede escribirse la siguiente serie de constantes de equilibrio, donde se han omitido las cargas por simplicidad:

$$K_1 = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]}$$

$$\begin{aligned}
 K_2 &= \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \\
 &\vdots \\
 K_N &= \frac{[ML_N]}{[ML_{N-1}][L]}
 \end{aligned}
 \tag{35}$$

donde K_1, K_2, \dots, K_N son las constantes consecutivas de estabilidad de la reacción. Los productos de estas constantes proporcionan también constantes características, llamadas constantes globales de formación o constantes acumulativas, o también productos de estabilidad, designados usualmente por β , de modo -- que:

$$\beta_1 = K_1, \beta_2 = K_1 \cdot K_2, \beta_N = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_N
 \tag{36}$$

Obviamente, todos los tipos de complejos anteriormente vistos pueden ser caracterizados por constantes de equilibrio. Se deduce fácilmente que existen relaciones simples entre estas constantes de equilibrio y que de ellas puede extraerse -- una visión sobre las interrelaciones de los diferentes comple-- jos.

Las cantidades que figuran entre corchetes pueden ser concentraciones o actividades. La ley de acción de masas es estrictamente válida sólo cuando se usan actividades. La aplicación de actividades requiere la definición de un estado estandar. Hoy en día frecuentemente se considera el disolvente puro como el estado estandar, es decir, los coeficientes de activi--

dad son iguales a la unidad a dilución infinita. En soluciones acuosas diluidas los coeficientes de actividad pueden calcularse por las ecuaciones original o ampliada de DEBYE-HÜCKEL. Pueden obtenerse constantes de equilibrio igualmente válidas termodinámicamente si una solución salina se considera como el estado estandar (120). Debido a numerosas razones (ni el catión ni el anión presentan gran tendencia a la formación de complejos, no hay reacción redox con la mayoría de los otros iones, buena solubilidad, etc.) el perclorato sódico es la sal más frecuentemente utilizada para conseguir un medio iónico constante. Si se escoge como estado estandar el perclorato de sodio 3M, los coeficientes de actividad de los solutos son iguales a la unidad cuando sus concentraciones son muy pequeñas y la concentración del perclorato sódico es 3M. Los coeficientes de actividad de los solutos no pueden obtenerse teóricamente en tal medio, pero la idea básica del principio de medio iónico constante es que los coeficientes no cambian considerablemente cuando el electrolito fondo es parcialmente sustituido por una sal del ligando. Por lo tanto, pueden utilizarse las concentraciones de las diferentes especies. Como una conclusión lógica, puede decirse que sólo pueden compararse constantes de estabilidad cuando estén referidas al mismo estado estandar.

Algunas veces las constantes termodinámicas referidas a un determinado medio iónico se denominan "cocientes de concentración". Una constante de concentración es válida sólo para una cierta fuerza iónica, recogiendo en la mayoría de las publicaciones de años recientes relativas a reacciones de complejamiento constantes de este tipo a fuerza iónica definida.

Las actividades (concentraciones) de las especies involucradas en los equilibrios pueden expresarse en unidades di-

ferentes: mol/dm^3 , molalidad, fracciones molares, existiendo -- una correlación simple y perfectamente definida entre las constantes de equilibrio que emplean distinta escala de concentración. Hay, sin embargo, un peligro potencial de confusión cuando la misma constante de equilibrio se expresa utilizando diferentes escalas de concentración. Esto producirá una asimetría de estados estandar.

Recientemente, se ha sugerido (121) que las constantes termodinámicas de equilibrio pueden obtenerse aplicando concentraciones en lugar de actividades, si se toma en consideración la variación de las moléculas de agua coordinadas. La "constante completa de equilibrio" es definida como el producto del cociente de concentración y la concentración de agua, elevada a la correspondiente potencia:

$$K_{\text{completa}} = \frac{[M(H_2O)_x]_L}{[M(H_2O)_y]_Y [L(H_2O)_z]_Z} = Q \cdot C_{H_2O}^n$$

Sin embargo, este concepto simplifica evidentemente la situación y no debe tomarse más bien como un parámetro ajustable que como la variación efectiva de hidratación.

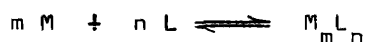
Debe señalarse que la composición de las especies obtenidas por análisis del equilibrio es incierta para todos los componentes de la solución cuya concentración no cambie, es decir, utilizando un medio iónico constante no se puede distinguir entre especies que contienen cantidades diferentes de los constituyentes del medio iónico (disolvente, catión y anión de la sal soporte). Una consecuencia importante de esto es que el análisis de un equilibrio simple (correlación global entre las concentraciones totales del ion metálico y el ligando y la concentración de una de las especies, vista anteriormente) no pue-

de proporcionar información sobre las así llamadas microconstantes. Las microconstantes se refieren a un equilibrio que involucre un complejo y sus constituyentes, mientras que las macro -- constantes se refieren a una serie de equilibrios paralelos que involucran complejos de la misma composición y sus constituyentes.

Tres casos diferentes de estos dignos de mencionarse son:

- 1.- Protonación de ligandos polibásicos.
- 2.- Equilibrios que comprenden complejos isoméricos.
- 3.- Formación simultánea de complejos de esfera interna y de esfera externa.

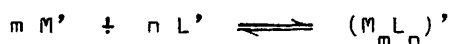
Las constantes de equilibrio que son las funciones explícitas de la concentración de una o más especies son extremadamente importantes en Química Analítica y se denominan como -- constantes de equilibrio aparentes (122), condicionales (123) o efectivas (124). El concepto fue introducido por SCHWARZENBACH y desarrollado por RINGBOM. En las constantes condicionales -- bien la concentración de ion metálico libre, bien la concentración de ligando libre, o bien ambas se sustituyen por la concentración de cualquier forma existente de metal y de ligando, respectivamente, excepto los complejos principales en cuestión. Estas concentraciones pueden expresarse por ciertas funciones de la concentración de distintas especies, por consiguiente, utilizando las constantes condicionales puede tenerse en cuenta el efecto de las reacciones colaterales. Sea el equilibrio de complejación tal que:



y la constante aparente (o constante de concentración) de formación del complejo $M_m L_n$, para una fuerza iónica dada:

$$K_{M_m L_n}^{mM, nL} = \frac{[M_m L_n]}{[M]^m [L]^n}$$

Si una o varias de las especies M, L y $M_m L_n$ están involucradas en cualquier posible reacción secundaria (por ejemplo si el ligando es una base débil pueden existir reacciones de protonación para formar LH_x , o bien se producen reacciones de hidrólisis del catión metálico, o reacciones de complejación con laterales con otros ligandos distintos de L), y se considera el equilibrio:



es necesario introducir el concepto de concentración total en disolución de una especie determinada, que se expresa, comúnmente, mediante símbolos primados, siendo su significado la suma de las concentraciones de esa especie en todas las formas posibles en disolución, sin considerar la reacción principal de complejación, cuando se trate de M' y de L' . Así:

$$[M'] = \text{concentración total de } M - [M_m L_n] \cdot m$$

$$[L'] = \text{concentración total de } L - [M_m L_n] \cdot n$$

Si la especie $M_m L_n$ forma complejos ácidos y (o) básicos, o bien complejos de ligando mixto con un determinado ligando secundario A , el término primado $[(M_m L_n)']$ tomará el significado de:

$$\angle^-(M_m L_n)' = \angle^- M_m L_n + \angle^- M_m L_n H + \dots + \angle^- M_m L_n OH + \dots + \angle^- M_m L_n A + \dots$$

es decir:

$$\angle^-(M_m L_n)' = \angle^- M_m L_n + \sum_i \angle^- M_m L_n H_i + \sum_j \angle^- M_m L_n (OH)_j + \sum_p \angle^- M_m L_n A_p$$

Si se considera el cociente entre la concentración total de una especie en disolución y su concentración libre, es decir:

$$\frac{\angle^-(M_m L_n)'}{\angle^- M_m L_n}$$

se habrá introducido el concepto de coeficiente de reacciones colaterales o coeficiente α de RINGBOM, que será una medida de la magnitud con que se producen dichas reacciones colaterales. Así, se tendrá que:

$$\alpha_M = \frac{\angle^- M'}{\angle^- M} ; \quad \alpha_L = \frac{\angle^- L'}{\angle^- L} ; \quad \alpha_{M_m L_n} = \frac{\angle^-(M_m L_n)'}{\angle^- M_m L_n}$$

Si alguna especie reaccionante no participa en ninguna reacción colateral, el coeficiente α de esa especie es igual a la unidad, pero si dichas reacciones se producen $\alpha > 1$. Estos coeficientes α son funciones de las constantes de equilibrio de las propias reacciones colaterales. En efecto, si se considera el sistema formado por las especies: M, L, $M_m L_n$, H, OH y A (omitiendo las cargas por simplicidad), tendremos que para el catión metálico M el coeficiente $\alpha_{M(OH,A)}$ será:

$$\alpha_{M(OH,A)} = \frac{[M']}{[M]} = \frac{[M] + \sum_y [M(OH)_y] + \sum_z [MA_z]}{[M]}$$

o bien:

$$\alpha_{M(OH,A)} = 1 + \sum_y K_{M(OH)_y}^{M,-yH} [H]^{-y} + \sum_z K_{MA_z}^{M,zA} [A]^{-z}$$

donde:

$$K_{M(OH)_y}^{M,-yH} = \frac{[M(OH)_y][H]^y}{[M]} ; y, K_{MA_z}^{M,zA} = \frac{[MA_z]}{[M][A]^z}$$

De modo análogo, si se considera la reacción entre el ligando principal L y los protones, el valor de $\alpha_{L(H)}$ viene dado por:

$$\alpha_{L(H)} = \frac{[L']}{[L]} = \frac{[L] + [LH] + [LH_2] + \dots + [LH_x]}{[L]}$$

y consecuentemente:

$$\alpha_{L(H)} = 1 + \sum_x K_{LH_x}^{L,xH} [H]^{-x}$$

donde x es el número máximo de protones enlazados. El valor de las constantes $K_{LH_x}^{L,xH}$ viene dado por:

$$K_{LH_x}^{L,xH} = \frac{[LH_x]}{[L][H]^x}$$

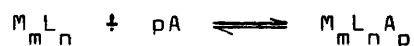
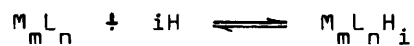
Si se consideran las posibles reacciones colaterales del complejo principal $M_m L_n$ con los protones, los iones hidroxilo y el ligando secundario A, el coeficiente $\alpha_{M_m L_n(H,OH,A)}$ --

vendrá definido por la ecuación:

$$\alpha_{M_m L_n}(H, OH, A) = \frac{[M_m L_n]'}{[M_m L_n]} =$$

$$= \frac{[M_m L_n] + \sum_i [M_m L_n H_i] + \sum_j [M_m L_n (OH)_j] + \sum_p [M_m L_n A_p]}{[M_m L_n]}$$

Si se toman en consideración los equilibrios:



pueden definirse sus correspondientes constantes aparentes de equilibrio de la forma:

$$K_{M_m L_n H_i}^{M_m L_n, iH} = \frac{[M_m L_n H_i]}{[M_m L_n][H]^i}$$

$$K_{M_m L_n (OH)_j}^{M_m L_n, -jH} = \frac{[M_m L_n (OH)_j][H]^j}{[M_m L_n]}$$

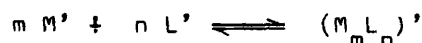
$$K_{M_m L_n A_p}^{M_m L_n, pA} = \frac{[M_m L_n A_p]}{[M_m L_n][A]^p}$$

sustituyendo en la expresión del coeficiente $\alpha_{M_m L_n}(H, OH, A)$ se obtiene:

$$\alpha_{M_m L_n}(H, OH, A) =$$

$$= 1 + \sum_i K_{M_m L_n H_i}^{M_m L_n, iH} [H^-]^i + \sum_j K_{M_m L_n (OH)_j}^{M_m L_n, -jH} [H^-]^{-j} + \sum_p K_{M_m L_n A_p}^{M_m L_n, pA} [A^-]^p$$

En estas condiciones, la constante condicional $K_{(M_m L_n)'}^{mM', nL'}$, resultante de considerar el equilibrio global: --



donde han sido tenidas en cuenta las reacciones colaterales de las tres especies que intervienen en él, será:

$$K_{(M_m L_n)'}^{mM', nL'} = \frac{[(M_m L_n)']}{[M']^m [L']^n}$$

estando ligada a la constante de estabilidad aparente $K_{M_m L_n}^{mM, nL}$ -- por la relación:

$$K_{(M_m L_n)'}^{mM', nL'} = K_{M_m L_n}^{mM, nL} \cdot \frac{\alpha_{M_m L_n}(H, OH, A)}{\alpha_{M(OH, A)}^m \cdot \alpha_{L(H)}^n}$$

II.1.5.- Tratamiento teórico general sobre la formación y estabilidad de los complejos de ligando mixto.

En los últimos años las investigaciones realizadas sobre los equilibrios de complejación en disolución han demostrado que la formación de complejos de ligando mixto es un fenómeno muy importante y bastante generalizado, que ha merecido la atención de numerosos autores. Así, BECK (35) ha incluido un capítulo que trata de este tipo de complejos en su libro "Chemis-

try of Complex Equilibria", lo mismo que ocurre en la obra de ROSSOTTI y ROSSOTTI (34) "The Determination of Stability Constants". El segundo volumen de "Metal Ions in Biological Systems" de SIGEL (125) trata casi exclusivamente sobre este tema. MARCUS y ELIEZER (126) han revisado la estabilidad de diversos complejos mixtos en solución y realizado una recopilación de sus constantes de formación. El carácter multi-metal--multi-ligando de los sistemas biológicos se ha puesto de manifiesto, demostrándose cómo complejos de ligando mixto, particularmente de Cu(II) con histidina y cisteína, son los componentes mayoritarios en una mezcla de iones metálicos y aminoácidos en concentraciones aproximadamente iguales a las que se encuentran en el plasma sanguíneo (HALLMAN y col. (127), PERRIN (128)). Trabajos de MALMSTROM y ROSENBERG (129); LEUSSING y SCHULTZ (130) y SIGEL (131) han mostrado cómo complejos ternarios del tipo erzi--ma-ion metálico-substrato son compuestos intermedios vitales en muchas reacciones enzimáticas.

La mayoría de los complejos de ligando mixto constan únicamente de dos clases de ligandos, pero si existen suficientes lugares de coordinación alrededor de un ion metálico, tres o más ligandos distintos pueden unirse a él. Por ejemplo, SHARMA y SCHUBERT (132) han calculado la constante de estabilidad de un complejo 1:1:1:1 de níquel (II)-etilendiamina-histamina--serina.

Debido a que un ion metálico en solución acuosa está coordinado con moléculas del disolvente, la formación de complejos es esencialmente la sustitución de un ligando, agua, por otro. Si el nuevo ligando no reemplaza todas las moléculas de agua enlazadas, la especie resultante es, estrictamente, un complejo de ligando mixto. No obstante, este término se aplica --

usualmente sólo a complejos que contienen dos o más ligandos diferentes (además de los grupos acuo o hidroxilo), pudiendo esperarse su formación en todos los casos donde el primer ligando no ocupe todas las posiciones de coordinación alrededor del ion metálico central.

El tipo de ligando enlazado al ion metálico modifica la facilidad con la que ligandos diferentes pueden añadirse, -- subsiguientemente. Cuando varios tipos de ligandos están presentes en disolución puede producirse una discriminación en favor de determinados complejos mixtos. El incremento de selectividad de metaloenzimas debido a sus substratos es un ejemplo que tiene consecuencias bioquímicas muy importantes.

Los complejos de ligando mixto son compuestos intermedios en reacciones de desplazamiento de ligando y en reacciones de formación de complejos ligando-catalizadas. En algunas óxido-reducciones puede producirse catálisis del ion metálico por formación de un complejo ternario en el que los dos reactivos -- están unidos a través del mismo ion metálico. La formación de -- complejos mixtos puede estabilizar y mantener un estado de oxidación del ion metálico central que de otra manera sería inestable.

II.1.5.1.- Factores determinantes de la estabilidad.

Diversos autores (133), (134) han desarrollado teorías tratando de explicar cuantitativamente las estabilidades -- de los complejos de ligando mixto. A pesar de que se carece de un tratamiento cuantitativo general, se conoce un cierto número de factores que contribuyen significativamente a la estabilidad de este tipo de complejos tanto en agua como en otros disol

ventes. Entre estos se incluyen factores estadísticos, la estructura electrónica y el número de coordinación del ion metálico central, los tipos de átomos donadores de los ligandos, interacciones dipolares del disolvente, efectos recíprocos de los ligandos en el complejo (interacciones estéricas, repulsiones, formación de enlaces de hidrógeno) y la estereoquímica del complejo. En algunos casos contribuyen factores especiales, como ocurre, por ejemplo, en el sistema Ni(II)-piruvato-glicinato, donde los altos valores de las constantes de estabilidad de los complejos mixtos son debidos a la condensación de los dos ligandos en presencia de Ni^{2+} libre para formar una base de SCHIFF - que es un poderoso agente quelatante (LEUSSING (135)).

II.1.5.1.1.- Efectos estadísticos.

En una mezcla que contiene dos tipos de ligandos, L y L', que son casi idénticos hay una probabilidad igual de que un complejo 1:1 sea ML o ML'. Una adición al azar de otra molécula de ligando dará ML_2 o MLL' en el primer caso, y ML'_2 o MLL' en el segundo caso, de manera que las concentraciones de equilibrio de ML_2 , MLL' y ML'_2 están en la relación 1:2:1. Es decir, una distribución al azar favorece la formación del complejo mixto y $\log \beta$ para el complejo 1:1:1 es mayor en 0,30 ($=\log 2$) -- que $\log \beta$ para cada uno de los complejos binarios. El aumento de estabilidad observado de los complejos de ligando mixto 1:1:1 de cobre (II), níquel (II) o cobalto (II) con pares de α -aminoácidos alifáticos está en perfecto acuerdo con este efecto estadístico (GERGELY y col. (136)). Para complejos de orden superior, se sigue la expansión binomial. El factor puede calcularse fácilmente para cualquier complejo $MA_a B_b C_c \dots X_x$ mediante la

expansión factorial (132):

$$\frac{(a + b + c + \dots + x)!}{a! b! c! \dots x!}$$

De este modo, las concentraciones de equilibrio de ML_3 , ML_2L' , MLL'_2 y ML'_3 están en la relación 1:3:3:1. Si un sistema contiene tres ligandos similares, L, L' y L'', β para las especies del tipo MLL'_2 está aumentada por un factor de 3, mientras que para $MLL'L''$ el factor es 6.

Normalmente, los ligandos se diferencian en su capacidad relativa para enlazarse con un ion metálico. Para un sistema M-A-B podría esperarse, a base de planteamientos estadísticos, que las especies mixtas tuvieran un aumento de estabilidad dado por la relación (137):

$$\log \beta_{MAB} = 0,5(\log \beta_{MA_2} + \log \beta_{MB_2}) + 0,30 \quad (37)$$

De un modo bastante general, el efecto estadístico favorece la formación del complejo mixto y, como una regla de utilidad, el logaritmo de la constante de estabilidad del complejo mixto está normalmente dentro de ± 1 unidad de logaritmo de la predicción basada en este efecto.

II.1.5.1.2.- Neutralización de la carga.

La neutralización de la carga en los complejos de ligando mixto es una de las mayores fuerzas inductoras de su formación. La interacción electrostática entre los iones varía directamente con el producto de sus cargas e inversamente con el

cuadrado de la distancia que los separa. Como los ligandos ani^ónicos se colocan sucesivamente alrededor de un ion metálico, -- las repulsiones recíprocas entre los aniones en el complejo resultante llevan a una disminución progresiva en las constantes de formación sucesivas. Estas constantes normalmente decrecen -- rápidamente si las cargas totales sobre los ligandos enlazados exceden la carga del ion metálico. Con ligandos dipolares, la -- atracción entre el ion metálico y el dipolo varía según el in--verso del cuadrado de la distancia, pero la repulsión recíproca entre los dipolos disminuye según el cubo de la distancia entre ellos. Las repulsiones de VAN DER WAALS entre los ligandos y el ion metálico central disminuyen rápidamente con la distancia.

Estas diferencias en las fuerzas de interacción ayu--dan a explicar la mayor estabilidad del complejo de ligando mixto MAB en relación con MA₂ y MB₂ en el caso donde A sea dipolar y B sea un ligando ani^ónico. Sin embargo, es probable que las -- moléculas de agua como disolvente tengan una contribución mayor. La interacción de moléculas polares con los dipolos del agua -- conduce a un ordenamiento del disolvente en sus proximidades, -- disminuyendo este efecto cuando disminuye la carga en un ion. Particularmente en el caso donde los complejos binarios llevan cargas netas pero no el complejo de ligando mixto, esta varia--ción de entropía favorable (positiva) da por resultado una esta--bilización adicional. La disminución de la interacción culombia--na con las moléculas de agua del disolvente favorecería también la formación de un complejo mixto.

Un ejemplo de este efecto es el caso del complejo --- Cu (II)-histamina-ácido salicílico. A 37°C y $\mu = 0,15$, el $\log \beta_2$ es 15,58 para el complejo con dos cargas positivas cobre(hista--mina)₂ y 18,2 para el complejo con dos cargas negativas ----

cobre(salicilato)₂ (138). A partir de la ecuación (36) podría esperarse un valor de 17,2 para el $\log K_{111}$ del complejo de ligando mixto mencionado. En cambio, se ha encontrado un valor de --18,54, de modo que el complejo mixto resulta ser veinte veces -- más estable que lo que se predecía.

II.1.5.1.3.- Cambios en la interacción estérica.

Con ligandos monodentados voluminosos y, más especialmente, con ligandos formadores de complejos quelatos, las interacciones ligando-ligando y ligando-disolvente llegan a ser importantes. El $\log K_1$ para el complejo Cu(II)-1,10-fenantrolina es 8,8 a 25°C y $\mu = 0,1M$ KCl, mientras que para el complejo con 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina es solamente de 5,2 (139). Esta diferencia se debe probablemente a la interferencia de los grupos metilo con las moléculas de agua que ocupan dos de las posiciones de coordinación en un ordenamiento plano cuadrado alrededor del ion central cobre (II). De un modo similar, la diferencia de 4,4 entre los valores de $\log \beta_2$ para los correspondientes bis complejos es atribuida a repulsiones ligando-ligando -- más acentuadas, en las que los grupos metilo fuerzan a las moléculas de ligando fuera de la coplanaridad alrededor del ion cobre. El impedimento estérico dificulta la acomodación de una segunda molécula de N,N'-dietiletilendiamina alrededor del complejo 1:1 cobre (II)-N,N'-dietiletilendiamina para formar un complejo plano cuadrado. Esta interferencia disminuye grandemente si el segundo ligando es etilendiamina o 1,2-propanodiamina, -- de tal manera que las constantes de estabilidad de los complejos mixtos son aproximadamente cuarenta veces mayores a las esperadas (140).

II.1.5.1.4.- Naturaleza de los átomos enlazantes.

La "dureza" y la "blandura" de los ligandos y los iones metálicos son conceptos usuales para la discusión cualitativa de las estabilidades de los complejos metálicos. Un ligando es una base de LEWIS "blanda" si su átomo donador es altamente polarizable, con orbitales moleculares vacíos. El átomo donador es normalmente de baja electronegatividad y fácilmente oxidable, de modo que los orbitales de los electrones de valencia se distorsionan fácilmente, a menudo en una extensión tal que pueden ser arrancados los mismos electrones. Recíprocamente, en una base "dura" el átomo donador es de baja polarizabilidad, difícil de oxidar, tiene una alta electronegatividad, y sus orbitales moleculares vacíos son de alta energía y mucho menos fácilmente accesibles. Un ion metálico es un ácido de LEWIS "blando" si -- tiene poca carga, gran tamaño, y varios electrones externos fácilmente excitables, mientras que un ion metálico es un ácido -- "duro" si posee una elevada carga positiva, pequeño tamaño, y -- carece de electrones externos fácilmente excitables. Los ligandos que contienen oxígeno como átomo donador son bases más "duras" que los ligandos que contienen nitrógeno, y éstas, a su vez, son mucho más "duras" que los ligandos que contienen azufre. La "blandura" de los iones haluro aumenta del fluoruro al yoduro.

Los ácidos duros forman enlaces más fuertes con las bases "duras", mientras que los ácidos "blandos" se coordinan mejor a las bases "blandas" (141,142). Si dos ligandos difieren suficientemente en su "dureza", la formación de complejos de ligando mixto será despreciable. Así, el aluminio forma complejos fuertes con el ion fluoruro pero sólo complejos débiles con el

ion yoduro de manera que no debe esperarse la formación de una especie tal como $AlFI^+$, no existiendo de hecho ningún dato sobre su formación. Por otra parte, los iones metálicos "blandos" de transición y los metales con orbitales d llenos, incluyendo el Pd(II), Cu(I), Ag(I), Cd(II), Hg(II), Pb(II) y Bi(III), forman complejos mixtos con iones cloruro, bromuro y yoduro, siendo normalmente las constantes de estabilidad del orden de magnitud esperado basándose en fundamentos estadísticos.

Un factor adicional con los iones metálicos de transición es la fuerza del campo del ligando. Si una adición por etapas de ligando alrededor de un ion metálico central conduce a un cambio de un complejo de alto spin a uno de bajo spin (como ocurre, por ejemplo, con el ion ferroso y la 1,10-fenantrolina) el aumento de estabilidad del complejo resultante disminuye el grado de extensión en que los complejos mixtos pueden formarse. Si ambos complejos MA_x y MB_y son de alto spin o de bajo spin, es posible la formación de complejos mixtos, pero si difieren en sus estados de spin la formación de complejos mixtos es improbable.

II.1.5.1.5.- Deslocalización de la carga.

Los complejos de ligando mixto del cobre (II) muestran una elevada estabilidad si uno de los ligandos es el 2,2'-bipiridilo u otra amina aromática. Este hecho ha sido atribuido por GRIESSER y SIGEL (143) en parte a las características π -aceptoras o aromaticidad de estas aminas, de modo que la carga positiva neta sobre el ion cobre (II) en el complejo 1:1 es mayor para el 2,2'-bipiridilo que, por ejemplo, para la etilendiamina. La histamina muestra un efecto intermedio en este com-

portamiento.

En un complejo mixto, los electrones donados por el ligando secundario al ion metálico pueden deslocalizarse en los orbitales moleculares que se extienden sobre el 2,2'-bipiridilo. Como resultado, por ejemplo, los ligandos que contienen oxígenos como átomos donadores forman complejos más estables con el complejo binario $\text{Cu}(\text{bipi})^{2+}$ que con el Cu^{2+} hidratado (144).

La elevada estabilidad del complejo $\text{Pt}(\text{CN})_4^{2-}$ debida a la formación de enlaces Π por el ion cianuro ha sido sugerida por KIDA (134) como la razón por la que esta especie no forma complejos mixtos con ion cloruro o bromuro o con etilendiamina.

II.1.5.1.6.- Estereoquímica y número de coordinación del ion metálico.

Cuanto más grande sea el número de posiciones disponibles para la coordinación alrededor de un ion metálico, mayores serán las posibilidades para que se dé la formación de complejos mixtos. Esta generalización es válida para ligandos monocentados pequeños pero precisa ser modificada para ligandos voluminosos o polidentados. A diferencia de la mayoría de los iones metálicos de transición corrientes, el cobre (II) y el níquel (II) forman normalmente complejos plano cuadrados, tetracoordinados mejor que complejos hexacoordinados octaédricos. La mayor fuerza del campo ligando del 2,2'-bipiridilo con respecto a la etilendiamina, se ha señalado como la causa que obliga más fuertemente al ion octaédrico distorsionado $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ hacia una estructura plano cuadrada, favoreciéndose de este modo la coordinación de un segundo ligando (143).

Pueden existir diferencias en los números de coordina

ción de un ion metálico para ligandos diferentes de manera que la estabilización originada por la formación del complejo mixto no puede calcularse. Así, no pueden unirse más de dos moléculas de amoníaco al ion Ag^+ , mientras que el ion bromuro da AgBr_4^{3-} . Dentro de los sistemas mixtos se forman $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br}$ y asimismo - la especie $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2^-$.

Si dos complejos MA_x y MB_y difieren en su estereoquímica (por ejemplo siendo tetraédrico y plano cuadrado, respectivamente) la formación del complejo mixto es improbable.

II.1.5.2.- Métodos de estudio.

La evidencia cualitativa de la formación de complejos mixtos proviene, usualmente, de la no aditividad observada de las propiedades de iones metálicos y mezclas de ligandos. Los métodos espectroscópicos, incluyendo las más modernas técnicas tales como absorción electrónica, resonancia paramagnética electrónica, espectroscopía Mössbauer, Raman y de fluorescencia, -- son muy útiles para su estudio. De un modo similar, pueden utilizarse métodos electroquímicos tales como potenciometría, conductimetría y valoraciones de alta frecuencia, así como polarografía y electroforesis iónica de alto voltaje (137).

Los libros de ROSSOTTI y ROSSOTTI (34) y BECK (35) -- proporcionan introducciones útiles para la evaluación de las -- constantes de estabilidad de complejos mixtos. Lo que normalmente se requiere para ello es un conocimiento cuantitativo de cómo la concentración de uno de los componentes (ligando libre o metal libre) varía bajo condiciones experimentales, mientras -- que las concentraciones totales de los otros componentes se -- mantienen constantes o se varían de un modo conocido, acaso

para permitir una extrapolación a concentración cero. Es esencial realizar medidas en un amplio rango de concentraciones y de pH, comparando los resultados experimentales con los ya calculados. Debido al gran número de componentes y de equilibrios en tales sistemas, es, normalmente, más difícil obtener constantes de estabilidad de complejos mixtos con la misma precisión que para los complejos binarios.

Las medidas potenciométricas precisas proveen, en general, los métodos más adecuados. Un ejemplo consiste en el método descrito por FRONAEUS (145) basado en la medida de la concentración de ligando libre. Alternativamente, puede resolverse un sistema de ecuaciones simultáneas basado en balances de masa y de carga electrónica para una serie de puntos experimentales, utilizando, como mínimo, tantos puntos como constantes desconocidas haya.

Por otra parte la disponibilidad de programas de computadores apropiados tales como SCOGS (104) y LETAGROP (146) -- han facilitado enormemente la determinación de constantes de estabilidad de complejos mixtos a partir de datos de valoraciones potenciométricas (pH). El procedimiento general más corrientemente utilizado consiste en estudiar, primero, sistemas que contienen el ion metálico con cada uno de los ligandos por separado, en condiciones tales que se mantenga constante la fuerza iónica por adición de un electrolito fondo apropiado. Utilizando las constantes de estabilidad calculadas a partir de estas medidas, se recopilan las curvas de valoración para mezclas de los dos ligandos con el ion metálico y, si las curvas obtenidas y las curvas experimentales difieren significativamente, se perfeccionan las constantes para las especies mixtas hasta alcanzar una concordancia satisfactoria. Como ejemplos pueden citar-

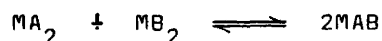
se los trabajos de PERRIN y colaboradores (138) y de PERRIN y SHARMA (147). Los mismos programas son también válidos para calcular las constantes de los complejos metálicos protonados o hidroxilados.

En algunos casos, iones metálicos tales como Th^{4+} , -- Zr^{4+} y La^{3+} , forman complejos muy estables en mezclas 1:1 con un ligando multidentado, A, que fácilmente agregan un ligando bi o tridentado, B. Las constantes de formación de los complejos del tipo MAB, obtenidos de esta forma, han sido determinadas a partir de datos de valoraciones de pH (148)(149).

Con el desarrollo de los electrodos selectivos de iones se han incrementado considerablemente los posibles métodos potenciométricos para estudios de complejos mixtos, habiéndose empleado también con éxito electrodos metálicos tales como el de plata o mercurio. Los métodos polarográficos son, en general, menos satisfactorios debido a su limitada precisión.

Una desventaja inherente a los métodos espectrofotométricos es que para cada especie existen dos incógnitas, el coeficiente de extinción molar y la constante de estabilidad, por lo que dichos métodos están limitados a sistemas simples o requieren la introducción de suposiciones simplificadoras.

Los haluros y pseudohaluros de mercurio (II) forman sólo un tipo de complejos mixtos:



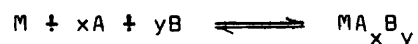
de manera que las diferencias observadas en los espectros ultravioleta permitieron el empleo de métodos espectrofotométricos basados en el método de las variaciones continuas para determinar las constantes de equilibrio de los complejos mixtos (150).

No obstante el método de variaciones continuas puede ser erróneo debido a que la relación molar a la que la concentración de un complejo mixto alcanza un máximo es normalmente distinta de la relación molar de los reactivos en el complejo (151).

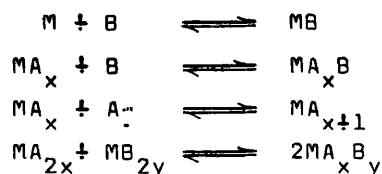
La formación de complejos mixtos de haluros de mercurio (II) ha sido investigada asimismo utilizando la distribución entre benceno y agua, y basando los cálculos en los coeficientes de distribución obtenidos directamente así como en medida de solubilidades (152).

II.1.5.3.- Cálculos de equilibrio.

Si bien la constante de estabilidad de un complejo mixto del tipo MA_xB_y , correspondiente al equilibrio:



expresa cuantitativamente la estabilidad de un complejo mixto, es, a menudo, más interesante comparar equilibrios competitivos tales como:



Las diferencias entre las constantes particulares de cada equilibrio proporcionan medidas de las estabíldades relativas de los complejos mixtos. Un conocimiento de las constantes pertinentes permite el cálculo de las composiciones de equi

librio de disoluciones que contienen iones metálicos y ligandos.

Sin embargo, si bien es fácil calcular el pH o la concentración de ligando dependiendo de la composición para un sistema que contiene un ion metálico y un único tipo de ligando, - cuando están presentes dos o más ligandos la distribución de -- los distintos complejos depende de las concentraciones totales del metal y de cada ligando (y de sus relaciones relativas) además de, como ocurre normalmente, del pH de la disolución. En este caso los cálculos del equilibrio son complicados y se aplican sólo a condiciones específicas. Cuando los ligandos están presentes en exceso, puede utilizarse el método de coeficientes α de RINGBOM (153). Generalmente es preferible recurrir a computadores de alta velocidad y a programas tales como COMICS--- (154) o HALTAFALL (155, 156). Ejemplos recientes del uso de COMICS en cálculos sobre sistemas de ligando mixto han sido descritos por AGARWAL y PERRIN (157) y por HALLMAN y colaboradores (127).

II.1.5.4.- Aplicaciones analíticas.

BABKO (158) y más recientemente, PILIPENKO y TANANAIKO (159) han recopilado las aplicaciones analíticas de los complejos de ligando mixto, así como BURGER (160), en un artículo muy completo sobre la selectividad e importancia analítica de la formación de complejos de ligando mixto.

El espectro de absorción de un complejo de ligando -- mixto a menudo difiere apreciablemente de los espectros de los complejos metal-ligando individuales, haciendo posible un aumento de la sensibilidad y selectividad en los procesos analíticos. Un ejemplo extremo es el método espectrofotométrico para la de-

terminación de ion fluoruro basado en la formación por el cerio (III) de un complejo ternario intensamente azul con alizarina - complejante e ion fluoruro (161).

La formación de complejos de ligando mixto conduce, - en muchos casos, al efecto sinérgico observado a menudo en la - extracción de quelatos metálicos. Si la especie MA_xB_y es elec-- tricamente neutra, será menos hidrofílica, y por tanto más fá-- cilmente extraíble que los acuos complejos tales como $MA_x(H_2O)_z$ o $MB_y(H_2O)_z$. Por ejemplo, a diferencia de los complejos Cu(II)-piridina o Cu(II)-salicilato, el complejo de ligando mixto azul Cu(II)-piridina-salicilato es extraído en cloroformo. Un factor similar explica el uso de alcoholes y otros disolventes de tipo donador para estabilizar o intensificar los colores de los com-- plexos metálicos.

Los pares iónicos deberían probablemente ser inclui-- dos en este grupo. Así, cuando las moléculas de ligando A ocu-- pan todas las posiciones de coordinación alrededor de un ion me-- tállico, pero el complejo resultante lleva una carga electrónica neta, es posible separar la especie resultante, bien por preci-- pitación o bien por extracción, si se añade un ion voluminoso - apropiado de carga opuesta para formar un par iónico. En extrac-- ción la especie que se añade es frecuentemente un tetraalquil-- amonio o una sal de amina similar y la especie inicial es un -- complejo aniónico. Un ejemplo puede ser la utilización del ca-- tión tetrahexilamonio en la extracción del dianión cinc-bis(to-- lueno-3,4-ditio) en cloroformo (162).

Los métodos combinados de extracción-fotométricos es-- tán basados en principios similares. La adición de 1,10-fenan-- trolina para formar el complejo bis(ditizonato)-1,10-fenantroli-- na-níquel (II) aumenta la sensibilidad de la extracción con di-- .

tizona del Ni(II) (163).

El uso de complejos de ligando mixto en precipitación está en su mayor parte restringido a pares iónicos, por ejemplo la formación de $[Fe-bip_3]^-/[HgI_4]^-$ en la detección microquímica de hierro (164), pero se conocen muchos ejemplos donde los ligandos neutros actúan desplazando moléculas de agua enlazadas en los complejos metálicos. Por ejemplo, cierto número de iones metálicos, incluyendo Zn(II), Ni(II), Co(II) y Cu(II) pueden de terminarse por precipitación, como sus respectivos complejos mixtos, con piridina-tiocianato.

RINGBOM (153) discutió cuantitativamente el efecto de la formación de un complejo mixto con NH_3 y AEDT en la valoración complexométrica de Hg(II) y demostró que la presencia de algo de amoníaco era ventajosa. Los mismos principios pueden aplicarse en el uso de agentes quelatantes de tipo oxígeno para disminuir la hidrólisis de iones metálicos de valencia elevada, tales como zirconio y hafnio, de modo que la adición de indicadores metalocrómicos produzca complejos mixtos coloreados.

En muchos métodos analíticos, la adición de reactivos enmascarantes o de tampones puede tener otros efectos además de la simple supresión de un ion interferente o del ajuste del pH.

No hay ninguna duda de que la formación de complejos de ligando mixto es de una gran importancia en Química Analítica, y que, con un conocimiento más amplio de los factores involucrados en dicha formación, se harán más esfuerzos en la utilización de estos complejos para mejorar la sensibilidad y la selectividad de las reacciones químicas.

II.2.- Método potenciométrico de RINGBOM-HARJU para la determinación de constantes de formación de complejos.

El método potenciométrico que vamos a desarrollar a continuación fue ideado por A. RINGBOM y L. HARJU (91) y aplicado por estos mismos autores a la determinación de constantes de estabilidad de complejos del tipo $M_m L_n$, $M_m L_n H_i$ y $M_m L_n (OH)_j$ (91) (165). La mayoría de las constantes determinadas en las últimas décadas fueron obtenidas mediante medidas de pH, ya que se produce una liberación de protones cuando un ion metálico reemplaza a los iones hidrógeno en el ligando, por lo que la concentración de ligando no enlazado a los iones metálicos puede ser determinada a partir del cambio en el pH. Sin embargo, las medidas de pM fueron mucho menos utilizadas. Estos métodos dan buen resultado para complejos de estabilidad media, pero si se forman complejos muy estables, el reemplazamiento de protones será tan completo que las medidas de pH no pueden proporcionar valores precisos de las constantes de estabilidad.

A. RINGBOM y L. HARJU pensaron que el problema de la determinación de las constantes de equilibrio en un sistema que contiene tres componentes, M, L y H (u OH) se simplificaría, y se obtendrían resultados más satisfactorios, si se miden las concentraciones de dos componentes en lugar de la de uno solamente. Por lo tanto, su idea condujo a efectuar medidas conjuntas de pH y de pM, es decir, de la actividad tanto del ion hidrógeno como del catión metálico libre formador del complejo.

Actualmente, existen diversas maneras de medir los valores de pM (vease apartado I.1.1.), y aunque las posibilidades de medida de valores de pM esté restringida por el tipo de electrodo utilizado, bien dentro de un rango limitado de concen-

tración o bien dentro de un cierto intervalo de pH, unos pocos valores de pM en un limitado rango facilitan extraordinariamente el cálculo de las constantes de equilibrio. Este es el caso, por ejemplo, en el que las medidas de pM son sólo posibles en soluciones ácidas.

RINGBOM y HARJU aplicaron su nuevo método a complejos quelatos, por lo que muchos conceptos útiles cuando se estudian equilibrios de complejos no quelatos (particularmente cuando el número de ligandos en un complejo es alto) no son indispensables cuando se consideran equilibrios de formación de quelatos, y no se utilizarán en el tratamiento teórico a seguir.

Dichas medidas de pH y de pM son efectuadas en una solución que no contiene más que el catión metálico M, y el ligando L, siendo introducidas dichas especies en una relación de concentraciones que depende de la estequiometría del complejo estudiado, y donde se procede a la neutralización progresiva de la disolución resultante con un ácido o una base adecuados.

Un tratamiento matemático adecuado, y una representación gráfica de los datos experimentales permiten obtener, rápidamente, los valores buscados. Aunque el método no diera valores muy precisos, la precisión obtenida es suficiente para la inmensa mayoría de los trabajos analíticos; de cualquier modo, no es a menudo difícil proceder a un perfeccionamiento de los valores obtenidos por este método (166), lo que significa que pueden lograrse también valores muy precisos.

II.2.1.- Método potenciométrico directo de cálculo de constantes de formación de complejos.

Como ha podido deducirse de lo tratado en apartados -

anteriores, una constante condicional está ligada a las concentraciones totales de los diversos constituyentes presentes en disolución, a las constantes ácido-base del ligando o ligandos, al pH, así como a la concentración libre del catión metálico central, la cual puede determinarse experimentalmente con ayuda de un método potenciométrico que puede ser directo o indirecto.

En este apartado, nos ocuparemos del primero de los casos, que se aplicará siempre que exista un electrodo selectivo (metálico o no) indicador del catión metálico M que va a formar parte del complejo, que cumpla ciertas condiciones que se discutirán más adelante. Cuando esto ocurra, mediante un calibrado cuidadoso del electrodo que se vaya a utilizar, será posible establecer una relación entre el potencial redox medido en la disolución estudiada y el cologaritmo de la concentración del ion metálico libre, es decir, se establecerá la función $E = f(pM)$, donde $pM = -\log [M]$. En este método potenciométrico directo, las medidas de potencial (y consiguientemente las de pM) y las de pH son la base de la determinación de las constantes.

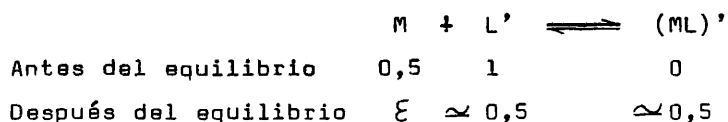
En cuanto a las estequiometrías de los complejos, se considerarán únicamente los complejos 1:1 ($m=n=1$), 1:2 ($m=1, n=2$) y 2:1 ($m=2, n=1$), en tanto en cuanto se trate de complejos binarios $M_m L_n$, y los complejos 1:1:p ($m=1, n=1$) cuando se trate de complejos de ligando mixto $M_m L_n A_p$.

II.2.1.1.- Determinación de las constantes aparentes de estabilidad de complejos mononucleares 1:1.

Este grupo incluye los complejos de fórmula ML y sus complejos ácidos y básicos. Las constantes de las especies sus-

ceptibles de formarse pueden ser determinadas mediante una serie de medidas de pH y de pM en una solución que contenga el ion metálico M y el ligando L en la relación molar $C_M/C_L = 0,5/1$, y que es progresivamente neutralizada por un ácido o una base, según la forma en que se encuentre el ligando L.

Si la reacción de formación del complejo es prácticamente cuantitativa, puede escribirse



M no aparece primada pues su valor se obtiene directamente por medidas de potencial con ayuda del electrodo indicador metálico o selectivo.

Si $(ML)'$ es el único complejo que se forma, y la cuantitatividad de la reacción es grande, $[^-(ML)'] = [^-(L)']$, y la concentración de ion metálico libre, una vez alcanzado el equilibrio, será muy pequeña comparada con $[^-(ML)']$, y por tanto la constante condicional $K_{(ML)}^{M,L'}$, quedará expresada como:

$$K_{(ML)}^{M,L'} = \frac{[^-(ML)']}{[^-(M)][^-(L)']} = \frac{1}{[^-(M)]}$$

o bien tomando logaritmos:

$$\log K_{(ML)}^{M,L'} = pM_{0,5}$$

donde el subíndice 0,5 indica la relación molar de las concentraciones iniciales del catión y del ligando en solución.

Si se tienen en cuenta las reacciones colaterales del

ligando y del complejo con los protones y con los iones hidroxilo, se obtiene una relación entre las constantes aparente, $K_{ML}^{M,L}$, y condicional, $K_{(ML)}^{M,L'}$, dada por la ecuación:

$$\log K_{(ML)}^{M,L'} = \log K_{ML}^{M,L} + \log \left(\frac{\alpha_{ML(H,OH)}}{\alpha_{L(H)}} \right)$$

es decir:

$$pM_{0,5} = \log K_{(ML)}^{M,L'} = \log K_{ML}^{M,L} + \log \alpha_{ML(H,OH)} - \log \alpha_{L(H)}$$

o bien:

$$pM_{0,5} + \log \alpha_{L(H)} = \log K_{ML}^{M,L} + \log \alpha_{ML(H,OH)} \quad (38)$$

El último término de la ecuación (38), $\log \alpha_{ML(H,OH)}$, es cero si ML no forma complejos ácidos o básicos.

Mediante la neutralización sucesiva de la solución -- problema, a cada valor del pH le corresponde un valor de pM , obtenido mediante el potencial medido con el electrodo metálico, y un valor de $\log \alpha_{L(H)}$ calculado a partir de las constantes de protonación del ligando, $K_{LH}^{L,xH}$.

Llevando sobre una gráfica la suma ($pM_{0,5} + \log \alpha_{L(H)}$) en función del pH, se obtiene una curva que, en el caso más general, tiene el hábito que se representa en la figura 1.

Según la ecuación (38), cuando en una determinada zona de pH la suma ($pM_{0,5} + \log \alpha_{L(H)}$) permanece constante, ocurre que el complejo ML es el complejo predominante en disolución, es decir, en ese intervalo de pH el $\log \alpha_{ML(H,OH)} = 0$, o bien -- $\alpha_{ML(H,OH)} = 1$, cumpliéndose, pues, en esa zona que:

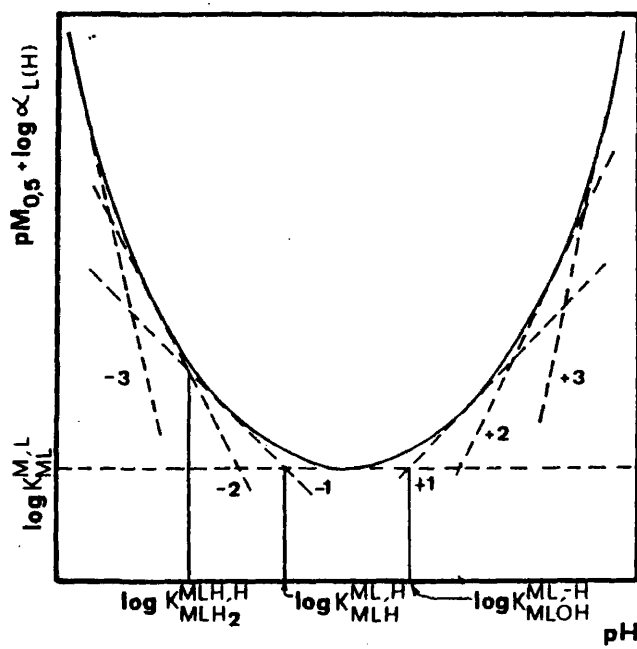


Fig-1- $\log K_{(ML)}^{M,L}$, CALCULADO DE DATOS DE $pM \text{ CO}_2$
MO FUNCION DEL pH

$$pM_{0,5} + \log \alpha_{L(H)} = \log K_{ML}^{M,L}$$

por lo que la ordenada del mínimo de la curva suministra el valor de $\log K_{ML}^{M,L}$ (constante aparente de formación del complejo - ML). Para la mayoría de los quelatos existe una cierta zona de pH donde la suma de $pM_{0,5}$ y $\log \alpha_{L(H)}$ es constante e igual a $-\log K_{ML}^{M,L}$.

La presencia de las ramas izquierda y derecha de la curva evidencian la existencia de complejos ácidos y básicos -- del tipo MLH, MLH₂,, ML(OH), ML(OH)₂, ...

La distancia vertical entre un punto de la rama izquierda de la curva y la paralela al eje de abscisas de ordenada $\log K_{ML}^{M,L}$ es igual al $\log \alpha_{ML(H)}$ en el valor de pH en cuestión, mientras que en el caso de la rama derecha será igual al $\log \alpha_{ML(OH)}$. La relación entre ambos coeficientes y las constantes correspondientes de protonación es, respectivamente:

$$\begin{aligned}\alpha_{ML(H)} &= 1 + \sum_i K_{MLH_i}^{ML,iH} [H^-]^i \\ \alpha_{ML(OH)} &= 1 + \sum_j K_{ML(OH)_j}^{ML,-jH} [H^-]^{-j}\end{aligned}\tag{39}$$

Consideremos, a continuación, el caso de los complejos ácidos. Si las constantes sucesivas $K_{MLH_i}^{ML,iH}$ tienen valores suficientemente diferenciados entre sí, pueden ser determinadas gráficamente del modo que se expone seguidamente.

Si el complejo predominante es, por ejemplo, MLH, ocurrirá que:

$$\alpha_{ML(H)} = \frac{1 + \frac{[L^{-}MLH]}{[L^{-}ML]}}{\frac{[L^{-}MLH]}{[L^{-}ML]}} \approx \frac{[L^{-}MLH]}{[L^{-}ML]} = K_{MLH}^{ML,H} [L^{-}H]$$

siempre que la constante $K_{MLH}^{ML,H}$ sea suficientemente grande como para que, multiplicada por $[L^{-}H]$, el producto sea superior a la unidad, de forma que ésta sea despreciable frente a aquel.

Así pues, en el rango de pH donde predomine MLH, se tendrá que:

$$pM_{0,5} + \log \alpha_{L(H)} = \log K_{ML}^{M,L} + \log \alpha_{ML(H)} = \log K_{ML}^{M,L} + \log K_{MLH}^{ML,H} - pH \quad (40)$$

que es la ecuación de una recta de pendiente (-1), con la cual se confunde la curva experimental en la zona de pH donde se cumpla la anterior relación, representando el punto de intersección de esta recta con la de ecuación:

$$pM_{0,5} + \log \alpha_{L(H)} = \log K_{ML}^{M,L}$$

la solución del sistema de dos ecuaciones formado, es decir, -- eliminando $pM_{0,5} + \log \alpha_{L(H)} = \log K_{ML}^{M,L}$ en la ecuación correspondiente ocurrirá que:

$$pH = \log K_{MLH}^{ML,H}$$

en otras palabras, el valor del pH al que se cortan la recta de pendiente (-1) con la paralela al eje de abscisas de ordenada -- $\log K_{ML}^{M,L}$ coincide con el valor del logaritmo de la constante de formación del complejo MLH.

Análogamente, en la zona de pH donde el complejo que

predomina es el MLH_2 , la curva se confunde con un segmento de recta de pendiente (-2). En la ecuación (39) predominará el término $(K_{MLH_2}^{ML,2H} [H^-]^2)$ sobre todos los demás y entonces se tiene que:

$$\alpha_{ML(H)} = 1 + \frac{[MLH_2^-]}{[ML^-]} \approx \frac{[MLH_2^-]}{[ML^-]} = K_{MLH_2}^{ML,2H} [H^-]^2$$

de donde, sustituyendo el valor de $\alpha_{ML(H)}$ en la ecuación (38):

$$pM_{0,5} + \log \alpha_{L(H)} = \log K_{ML}^{M,L} + \log K_{MLH_2}^{ML,2H} - 2pH \quad (41)$$

y por tanto, siguiendo un razonamiento análogo al efectuado en el caso del complejo MLH , la abscisa del punto de intersección de la recta de pendiente (-2) con la recta de pendiente cero, es decir, la paralela al eje de abscisas, que tiene por ecuación $pM_{0,5} + \log \alpha_{L(H)} = \log K_{ML}^{M,L}$, es:

$$2pH = \log K_{MLH_2}^{ML,2H}$$

o bien:

$$pH = 1/2 \log K_{MLH_2}^{ML,2H}$$

De manera análoga se demuestra que la abscisa del punto de intersección de la recta de pendiente (-1) (de ecuación - 40), con la de pendiente (-2) (de ecuación 41) representa:

$$pH = \log \left(\frac{K_{MLH_2}^{ML,2H}}{K_{MLH}^{ML,H}} \right) = \log K_{MLH_2}^{MLH,H}$$

Las constantes de formación de complejos ácidos superiores, tales como MLH_3 , MLH_4 , etc., pueden determinarse de un modo totalmente idéntico al anteriormente expuesto.

Si se analiza, ahora, la rama derecha (rama básica) - de la curva representada en la figura 1, estaremos en la zona - de pH donde predominan los complejos de tipo básico $ML(OH)_j$. Supóngase que existe predominio del complejo $MLOH$; ocurrirá, entonces, que:

$$\alpha_{ML(OH)} = 1 + \frac{[MLOH]}{[ML]} \approx \frac{[MLOH]}{[ML]} = K_{MLOH}^{ML, -H} [H]^{-1}$$

En el rango de pH correspondiente, la curva $pM_{0,5} + \log \alpha_{L(H)} = f(pH)$ se confunde con un segmento de recta de ecuación:

$$pM_{0,5} + \log \alpha_{L(H)} = \log K_{ML}^{M, L} + \log K_{MLOH}^{ML, -H} + pH$$

obtenida por sustitución del $\log \alpha_{ML(OH)}$ en la ecuación (38), - cuya pendiente resulta ser (+1).

La abcisa del punto de intersección de esta recta con la paralela al eje de abcisas, que pasa por el mínimo de la curva, será el logaritmo de la constante de formación correspondiente, es decir:

$$pH = -\log K_{MLOH}^{ML, -H}$$

Las constantes de formación de los complejos básicos superiores pueden determinarse siguiendo este mismo razonamiento.

Cuando los complejos formados no son suficientemente

estables o cuando las constantes de estabilidad de los complejos ácidos y básicos sucesivos tienen valores muy próximos, es necesario efectuar correcciones matemáticas y gráficas.

Aparte de la división ya apuntada entre correcciones matemáticas y gráficas, es conveniente, para su estudio sistemático, diferenciar estas correcciones para los distintos tipos de complejos que se están tratando. Por ello, trataremos las correcciones aplicables a cada tipo de complejo (ML , ML_2 y M_2L) inmediatamente después de ver la teoría general para cada uno de esos tipos.

II.2.1.1.1.- Correcciones matemáticas aplicables a complejos mononucleares 1:1.

Si la reacción de formación del complejo ML es suficientemente cuantitativa, el cociente $\frac{[ML]'}{[L]'}$ es igual a la unidad, cuando las concentraciones molares iniciales están en la relación $C_M/C_L = 0,5/1$, y en ello se basa el método descrito en el apartado anterior. Ahora bien, si dicho complejo no es tan estable como para evitar que su disociación se produzca de manera considerable, ocurrirá que $[ML]'$ disminuirá mientras que $[L]'$ se verá aumentada, con lo que la relación $\frac{[ML]'}{[L]'}$ será distinta de la unidad, necesitándose, pues, una corrección que nos proporcione su valor exacto, el cual habrá de sumarse a $(pM_{0,5} + \log \alpha_{L(H)})$ para que el tratamiento gráfico posterior sea correcto.

Si se llama V_i al volumen inicial de la solución estudiada y V_t al volumen final resultante después de cada adición de reactivo valorante, el principio de conservación de las cantidades iniciales de catión metálico y de ligando hace que se -

cumpla que:

$$V_i \cdot C_M = V_t (\angle^{-M'} \text{] } \pm \angle^{-ML} \text{ '] }) \quad (42)$$

y

$$V_i \cdot C_L = V_t (\angle^{-L'} \text{] } \pm \angle^{-ML} \text{ '] }) \quad (43)$$

Despejando $\angle^{-ML} \text{ '] }$ de la ecuación (42) se obtiene:

$$\angle^{-ML} \text{ '] } = -\frac{V_i}{V_t} \cdot C_M - \angle^{-M'} \text{] }$$

Restando miembro a miembro la ecuación (42) de la ---
(43), resulta:

$$\begin{aligned} V_i (C_L - C_M) &= V_t (\angle^{-L'} \text{] } \pm \angle^{-ML} \text{ '] } - \angle^{-M'} \text{] } - \angle^{-ML} \text{ '] }) = \\ &= V_t (\angle^{-L'} \text{] } - \angle^{-M'} \text{] }) \end{aligned}$$

de donde despejando $\angle^{-L'} \text{] }$:

$$\angle^{-L'} \text{] } = -\frac{V_i}{V_t} (C_L - C_M) \pm \angle^{-M'} \text{] }$$

y, por consiguiente:

$$\frac{\angle^{-ML} \text{ '] }}{\angle^{-L'} \text{] }} = \frac{-\frac{V_i}{V_t} \cdot C_M - \angle^{-M'} \text{] }}{-\frac{V_i}{V_t} (C_L - C_M) \pm \angle^{-M'} \text{] }} \quad (44)$$

En el caso particular de que $C_L = 2C_M$, cuando se estudien los complejos de estequiometría 1:1, tendremos:

$$\frac{[ML]^-'}{[L]^-'} = \frac{\frac{V_i}{V_t} \cdot C_M - [M]^-'}{\frac{V_i}{V_t} \cdot C_M + [M]^-'} = \frac{C_L/2 - \frac{V_t}{V_i} [M]^-'}{C_L/2 + \frac{V_t}{V_i} [M]^-'}$$

siendo $[M]^-' = [M] \cdot \alpha_{M(OH)}$.

Como puede apreciarse, en dicha corrección se tiene en cuenta la posible influencia de la hidrólisis del catión metálico, mediante el coeficiente α de dicho catión con los iones hidroxilo.

Resumiendo, para determinar las constantes de estabilidad de los complejos ML, basta con representar gráficamente la función:

$$pM_{0,5} + \log \alpha_{L(H)} + \log \left(\frac{[ML]^-'}{[L]^-'} \right) = f(pH) \quad (45)$$

y proceder, como se ha analizado en el apartado anterior, al trazado de las distintas tangentes a la curva obtenida de pendiente entera, tomando la abcisa de sus puntos de intersección dos a dos y con la paralela al eje de abcisas de ordenada $\log K_{ML}^{M,L}$.

El equilibrio de formación del complejo ML puede verse afectado también por otras reacciones secundarias no consideradas hasta ahora. En algunos casos excepcionales puede suceder que el complejo binuclear M_2L sea tan estable que en una solución suficientemente ácida predomine sobre ML, incluso cuando exista un exceso de ligando. No obstante, $K_{(M_2L)}^{M,(ML)'}$ puede ser determinada a partir de los datos obtenidos para complejos de fórmula M_2L , según el método propuesto por RINGBOM y HARJU, que se discutirá en apartados siguientes, deduciéndose de los valores

de esta constante en qué límites de pM y de pH es significativa la formación de complejos binucleares. Si se desprecia esta posibilidad, una elevación de la parte izquierda de las curvas, - análoga a la que se representa en la figura 1, puede interpretarse incorrectamente como si fuera causada por complejos mononucleares ácidos.

Si se forma ML_2 , la relación $\frac{[ML]'}{[L]'}$ no se verá afectada en una solución donde $C_M/C_L = 0,5/1$, y permanece -- igual a la unidad mientras no esté presente una cantidad considerable del ion metálico libre (o del ion M'). Puede aplicarse una corrección por medio de la ecuación:

$$\frac{[ML]'}{[L]'} = \frac{V_i/V_t \cdot C_M - [M'] - [ML_2]'}{V_i/V_t (C_L - C_M) + [M'] - [ML_2]'} \quad (46)$$

Sólamamente si $[M']$ es considerable esta relación diferirá de la unidad.

II.2.1.1.2.- Correcciones gráficas aplicables a complejos mononucleares 1:1.

Ya se ha mencionado previamente que el método gráfico de determinación de constantes basado en la extrapolación de -- las tangentes da resultados correctos sóloamente si las diferencias entre los valores de las constantes de protonación sucesivas son suficientemente grandes. A continuación, se discutirá -- un método para corregir los valores originales obtenidos cuando dichas diferencias son pequeñas.

En la figura 2 se ha representado la función:

$$\Sigma_{1:1} = pM_{0,5} + \log \alpha_{L(H)} + \log \left(\frac{[L^{-(ML)}]}{[L^-]} \right) = f(pH)$$

que permite comprender el principio de las correcciones gráficas.

Las rectas AB, BC, CD y DE son las tangentes a la curva de pendientes (-2), (-1), (0) y (+1) respectivamente.

Ya se vio que la ordenada de la recta CD corresponde al $\log K_{ML}^{M,L}$. Considérese la parte CmD de la figura 2; si la distancia entre C y D es muy pequeña, no hay ninguna parte de la curva que sea paralela al eje de abscisas, existiendo, entonces, una fracción del metal complejoado en forma protonada o hidroxilada en el mínimo de la curva (m). El valor correcto de $\log K_{ML}^{M,L}$ es un poco inferior al que nos indica la ordenada de este mínimo, ya que debe tomarse en consideración la formación de complejos MLH y MLOH:

$$\log K_{ML}^{M,L} = (\Sigma_{1:1})_{\text{mínimo}} - \log \alpha_{ML(H,OH)}$$

En esa zona de pH, el coeficiente $\alpha_{ML(H,OH)}$ viene dado por:

$$\alpha_{ML(H,OH)} = 1 + K_{MLH}^{ML,H} [H] + K_{MLOH}^{ML,-H} [OH]^{-1} \quad (47)$$

En estas condiciones puede hacerse la siguiente aproximación: se toman como valores de las dos constantes de la igualdad (47) los valores de pH de los puntos de intersección respectivos de las tangentes de pendientes (-1) y (+1) con la de pendiente cero, es decir, las abscisas de los puntos C y D.

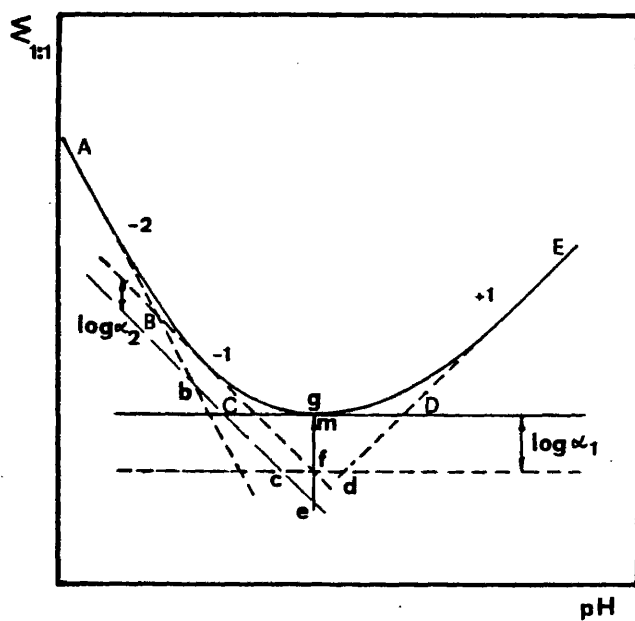


Fig.2- CURVA TEORICA $\Sigma_{1:1} = F(\text{pH})$ Y CONSTRUCCIONES GEOMETRICAS QUE EXPLICAN EL PRINCIPIO DE LAS CORRECCIONES GRAFICAS DE LAS CONSTANTES $K_{ML}^{M,L}$, $K_{MLH_i}^{MLH_{i-1},H}$, $K_{ML(OH)_j}^{ML(OH)_{j-1},-H}$

Por lo tanto, si se considera la concentración de protones en el punto m, punto medio entre C y D, se obtiene:

$$\alpha_{ML(H,OH)} \simeq 1 + [H^-]_m \cdot 10^{pH_C} + [H^-]_m^{-1} \cdot 10^{-pH_D}$$

o lo que es lo mismo:

$$\alpha_{ML(H,OH)} \simeq 1 + 10^{-(pH_m - pH_C)} + 10^{-(pH_D - pH_m)}$$

o más generalmente:

$$\alpha_{ML(H,OH)} = 1 + 2 \cdot 10^{-1/2 \Delta pH} \quad (48)$$

donde ΔpH es la diferencia entre las abscisas de los dos puntos de intersección de las tres tangentes (en el presente ejemplo C y D).

El uso de la ecuación (48) representa un medio muy sencillo y rápido de corrección de los valores obtenidos gráficamente, cuando éstos están muy próximos los unos de los otros. Debe hacerse hincapié en que la ecuación (48) es aplicable generalmente a todas las curvas del tipo de la figura 2, que se presentan cuando se forma más de un complejo protonado.

Como ya se ha visto:

$$\log K_{ML}^{M,L} = (\sum_{1:1})_{\text{mínimo}} - \log \alpha_1$$

donde

$$\log \alpha_1 = \log \left(1 + 2 \cdot 10^{-\frac{1}{2}(pH_D - pH_C)} \right)$$

lo que significa que $\log K_{ML}^{M,L}$ es igual a la ordenada de la recta cfd, también paralela al eje de abscisas.

Algunos valores de $\log \alpha_{ML(H,OH)}$, para varios valores de ΔpH calculados a partir de la ecuación (48), se hallan recogidos en la tabla I.

TABLA I

Variación de $\log \alpha_{ML(H,OH)}$ en función de ΔpH , aplicable a la corrección gráfica de constantes de estabilidad, donde $\log \alpha_{ML(H,OH)} = \log (1 \pm 2.10^{-1/2} \Delta pH)$.

ΔpH	$\log \alpha_{ML(H,OH)}$
4,0	0,01
3,5	0,02
3,0	0,03
2,5	0,05
2,0	0,08
1,9	0,09
1,8	0,10
1,7	0,11
1,6	0,12
1,5	0,13
1,4	0,15
1,3	0,16
1,2	0,18
1,1	0,19
1,0	0,21
0,9	0,23
0,8	0,25
0,7	0,28
0,6	0,30
0,5	0,33
0,4	0,35
0,3	0,38
0,2	0,41
0,1	0,44
0,0	0,48

De la observación de esta tabla puede deducirse que - si ΔpH es mayor que 2, la corrección es menor que 0,1 unidad - de logaritmo; cuando $\Delta pH=1,0$, la corrección es 0,21. Sin em--

bargo, si la diferencia entre los valores de los logaritmos de dos constantes de estabilidad sucesivas es menor que aproximadamente una unidad, las correcciones anteriormente descritas -- tienen una importancia creciente.

La tangente BC debe ser trasladada también, con el fin de corregir los valores de los logaritmos de las constantes de formación de los complejos ácidos formados. A la diferencia ΔpH_{BC} podemos asociarle el coeficiente α_2 tal que:

$$\alpha_{MLH(H,OH)} = \alpha_2 = 1 + 2.10^{-\frac{1}{2}(pH_C - pH_B)}$$

si se traza entonces la recta bce, paralela a BC, de manera que

$$fe = \log \alpha_2$$

La constante $K_{MLH}^{ML,H}$ corregida es igual a 10^{pH_C} , siendo c el punto de intersección de las dos tangentes trasladadas. Es necesario buscar una relación entre pH_C y pH_c .

De la figura 2 puede deducirse que los dos triángulos Cgf y cfe son rectángulos, y teniendo en cuenta la pendiente de las dos rectas BC y bc, son asimismo isósceles. Esto lleva consigo las siguientes igualdades:

$$\begin{aligned} Cg &= gf = \log \alpha_1 \\ cf &= fe = \log \alpha_2 \end{aligned}$$

Las consideraciones expuestas permiten escribir:

$$pH_f = pH_g = pH_C + \log \alpha_1$$

$$pH_c = pH_f - \log \alpha_2$$

lo que nos permite establecer una relación entre pH_c y pH_c tal que:

$$\log K_{MLH}^{ML,H} \text{ (corregido)} = pH_c = pH_c + \log \alpha_1 - \log \alpha_2$$

La recta AB no sufre ninguna traslación, puesto que no existe tangente de pendiente (-3). El valor de $\log K_{MLH}^{ML,H}$ es, pues, igual a pH_b , siendo b el punto de intersección de la recta bce con la recta AB.

Consideraciones geométricas análogas a las presentadas conducen a la siguiente ecuación:

$$\log K_{MLH_2}^{ML,H} \text{ (corregido)} = pH_b = pH_b + \log \alpha_2$$

Análogamente a AB, DE permanece invariable, siendo fácil encontrar la relación existente entre pH_D y pH_d :

$$\log K_{MLOH}^{ML,-H} \text{ (corregido)} = -pH_d = -(pH_D - \log \alpha_1)$$

La validez de estas correcciones puede contrastarse comparando los resultados así obtenidos con los que resultarían de un cálculo matemático de las constantes ácidas o básicas, -- partiendo de los valores de los coeficientes α .

II.2.1.2.- Determinación de las constantes aparentes de formación de complejos mononucleares 1:2.

El método es análogo al empleado en el caso de los --

complejos 1:1. Si el ion metálico no se coordina con más de dos ligandos y el complejo formado no es muy débil, las constantes de estabilidad se determinan fácilmente mediante medidas de pM en una solución que contiene un gran exceso del ligando, cuando se varía el pH por adición de una disolución neutralizante.

Sea el equilibrio global de formación del complejo --
 ML_2 :



cuya constante de formación global será:

$$K_{ML_2}^{M, 2L} = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

La constante condicional correspondiente, suponiendo que las reacciones secundarias afectan a L y ML_2 , ya que la concentración de M libre se mide directamente empleando el método potenciométrico, viene expresada como:

$$K_{(ML_2)}^{M, 2L'} = \frac{[ML_2]'}{[M][L']^2} = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} \cdot \frac{\alpha_{ML_2(H, OH)}}{\alpha_{L(H)}^2}$$

estando ligada a la constante aparente mediante la relación:

$$\log K_{(ML_2)}^{M, 2L'} = \log K_{ML_2}^{M, 2L} + \log \left(\frac{\alpha_{ML_2(H, OH)}}{\alpha_{L(H)}^2} \right) \quad (49)$$

siendo $\alpha_{ML_2(H, OH)}$:

$$\alpha_{ML_2(H, OH)} = \frac{[ML_2] + [ML_2H] + \dots + [ML_2OH] + \dots}{[ML_2]}$$

Teniendo en cuenta que $\log K_{(ML_2)}^{M, 2L'}$, se puede expresar - como:

$$\log K_{(ML_2)}^{M, 2L'} = pM + \log \left(\frac{[L^-(ML_2)']}{[L'^-]^2} \right)$$

la ecuación (49) queda de la forma:

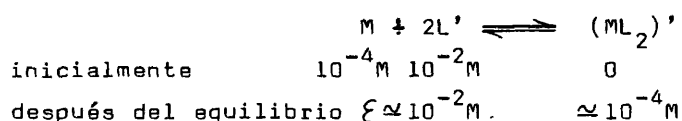
$$\log K_{ML_2}^{M, 2L} + \log \alpha_{ML_2(H, OH)} - 2 \log \alpha_{L(H)} = pM + \log \left(\frac{[L^-(ML_2)']}{[L'^-]^2} \right)$$

o sea:

$$pM + 2 \log \alpha_{L(H)} + \log \left(\frac{[L^-(ML_2)']}{[L'^-]^2} \right) = \log K_{ML_2}^{M, 2L} + \log \alpha_{ML_2(H, OH)} \quad (50)$$

Si la solución en la que se efectúa la determinación es tal que la relación molar de las concentraciones de las especies presentes es adecuada, y si la reacción de formación del complejo 1:2 es suficientemente cuantitativa, la igualdad (50) puede simplificarse.

En efecto, considérese el equilibrio de formación de dicho complejo:



y entonces:

$$\frac{[L^-(ML_2)']}{[L'^-]^2} = \frac{10^{-4}}{(10^{-2})^2} = 1$$

con lo que la igualdad (50) queda ahora como:

$$pM_{0,01} + 2 \log \alpha_{L(H)} = \log K_{ML_2}^{M,2L} + \log \alpha_{ML_2(H,OH)}$$

muy parecida, por tanto, a la obtenida en el caso de los complejos 1:1 (ecuación 38).

Por consiguiente, para determinar las constantes aparentes de estabilidad de los complejos 1:2, basta con valorar una disolución cuya relación molar de las concentraciones totales de M y de L sea tal que:

$$\frac{[ML_2]}{[L]^2} = 1$$

suponiendo la cuantitatividad de la reacción, y, a partir de -- los resultados experimentales, trazar la curva $pM + 2 \log \alpha_{L(H)} = f(pH)$, utilizándola de manera análoga a como se hizo en el caso de los complejos 1:1.

II.2.1.2.1.- Correcciones matemáticas aplicables a complejos mononucleares 1:2.

Cuando la relación molar de las concentraciones iniciales no es tal que $[ML_2] = [L]^2$, aunque la reacción de complejación sea cuantitativa, o bien cuando los complejos formados no son suficientemente estables, es necesario conocer el valor de $\log ([ML_2]/[L]^2)$. Como ya se hizo en el caso de los complejos 1:1, es posible conocer el valor de dicha relación acudiendo a las ecuaciones de los balances de masas para el catión metálico M y el ligando L, que conducen a las dos expresiones siguientes:

$$-\frac{V_i}{V_t} C_M = \angle^-(ML_2)' \angle + \angle^-(ML)' \angle + \angle^{-M}' \angle \quad (51)$$

$$-\frac{V_i}{V_t} C_L = 2\angle^-(ML_2)' \angle + \angle^-(ML)' \angle + \angle^{-L}' \angle \quad (52)$$

Restando miembro a miembro las ecuaciones (51) y (52) se obtiene para $\angle^-(ML_2)' \angle$:

$$\angle^-(ML_2)' \angle = -\frac{V_i}{V_t} (C_L - C_M) + \angle^{-M}' \angle - \angle^{-L}' \angle \quad (53)$$

El valor de $\angle^{-L}' \angle$ se obtiene a partir de $K_{(ML)}^{M,L'}$, la cual se determina aplicando el método de determinación de constantes de formación de complejos 1:1 (apartado II.2.1.1.), de donde se obtiene $K_{ML}^{M,L}$, y como:

$$K_{(ML)}^{M,L'} = K_{ML}^{M,L} \cdot \frac{\alpha_{ML(H,OH)}}{\alpha_{L(H)}}$$

resulta que conociendo los valores de $K_{MLH}^{ML,iH}$, $K_{ML(OH)}^{ML,-jH}$, que se determinan asimismo por el método tratado en el apartado (II.2.1.1.), y los valores de $K_{LH}^{L,xH}$, es sólo un simple cálculo obtener $\alpha_{ML(H,OH)}$ y $\alpha_{L(H)}$, y también, por consiguiente, el valor, a cada pH, de la constante condicional $K_{(ML)}^{M,L'}$, buscada. Por lo tanto:

$$\angle^{-L}' \angle = -\frac{1}{K_{(ML)}^{M,L'}} \cdot \frac{\angle^-(ML)' \angle}{\angle^{-M}' \angle} \quad (54)$$

$\angle^-(ML)' \angle$ se obtiene eliminando $\angle^-(ML_2)' \angle$ entre las igualdades (51) y (52):

$$\angle^{-}(\text{ML})' = -\frac{V_i}{V_t} (2C_M - C_L) - 2\angle^{-M'} + \angle^{-L'} \quad (55)$$

llevando este valor de $\angle^{-}(\text{ML})'$ a la igualdad (54):

$$\angle^{-L'} = \frac{-\frac{V_i}{V_t} C_L - 2\frac{V_i}{V_t} \left[C_M - \frac{V_t}{V_i} \angle^{-M'} \right]}{1 - K_{(\text{ML})}^{M,L'} \cdot \angle^{-M'}} \quad (56)$$

Combinando las ecuaciones (53) y (56) se obtiene finalmente:

$$\frac{\angle^{-}(\text{ML}_2)'}{\angle^{-L'}^2} = \frac{V_t}{V_i} \cdot \frac{\left[1 - K_{(\text{ML})}^{M,L'} \cdot \angle^{-M'} \right]}{\left[C_L - 2(C_M - \angle^{-M'}) \cdot \frac{V_t}{V_i} \right]^2} \cdot \frac{\left[(C_M - \angle^{-M'}) \frac{V_t}{V_i} (1 + K_{(\text{ML})}^{M,L'} \cdot \angle^{-M'}) - K_{(\text{ML})}^{M,L'} \cdot \angle^{-M'} C_L \right]}{1}$$

En esta expresión todos los elementos son conocidos, o bien pueden ser calculados. $\angle^{-M'}$ es conocida gracias a las medidas del potencial efectuadas. Si el ion metálico se ve envuelto en reacciones colaterales (normalmente con los iones hidroxilo), $\angle^{-M'}$ se calcula mediante la relación conocida:

$$\angle^{-M'} = \angle^{-M} \cdot \alpha_M$$

La determinación de las constantes de estabilidad de los complejos 1:2 se realiza, pues, a partir de la representación y tratamiento gráfico adecuado de la curva:

$$pM + 2 \log \alpha_{L(H)} + \log \left(\frac{[ML_2]'}{[L']^2} \right) = f(pH)$$

la cual fue obtenida merced a los resultados experimentales --- (E,pH) de la valoración, con un ácido o una base adecuado, de una solución conteniendo el catión metálico M y el ligando L en concentraciones tales que $C_L \gg C_M$.

II.2.1.2.2.- Correcciones gráficas aplicables a complejos mononucleares 1:2.

Las correcciones gráficas aplicables a este tipo de complejos son similares a las expuestas en el apartado (II.2.1.1.2.) para los complejos mononucleares 1:1.

II.2.1.3.- Determinación de las constantes aparentes de formación de complejos binucleares 2:1.

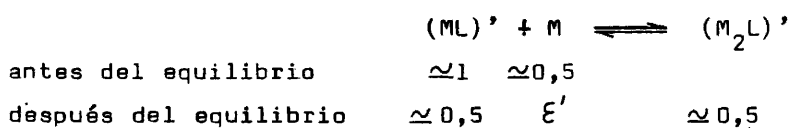
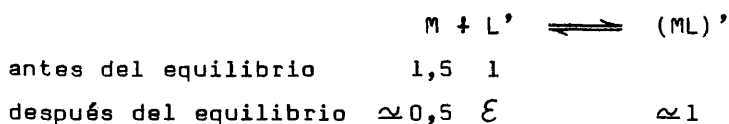
Estas constantes pueden ser determinadas estableciendo una serie de medidas de pH y de pM en una solución que contenga el catión metálico M y el complejante L en la relación molar $C_M/C_L = 1,5/1$, y que es neutralizada progresivamente mediante la adición de un ácido o una base adecuados. Si los complejos ML y M_2L se forman cuantitativamente, se obtiene una solución tampón, en la cual: $[ML] = [M_2L]$. Teniendo en cuenta las posibles reacciones colaterales, puede relacionarse la constante condicional $K_{(M_2L)}^{M,(ML)'}$ con la constante aparente $K_{M_2L}^{M,ML}$ por:

$$K_{(M_2L)'}^{M, (ML)'} = \frac{[L^{-(M_2L)'}]}{[L^-][L^{-(ML)'}]} = K_{M_2L}^{M, ML} \cdot \frac{\alpha_{M_2L(H,OH)}}{\alpha_{ML(H,OH)}}$$

o bien tomando logaritmos:

$$\log K_{(M_2L)'}^{M, (ML)'} = \log K_{M_2L}^{M, ML} + \log \alpha_{M_2L(H,OH)} - \log \alpha_{ML(H,OH)} \quad (57)$$

Siguiendo el proceso de formación del complejo $(M_2L)'$:



y por tanto la relación $\frac{[L^{-(M_2L)'}]}{[L^{-(ML)'}]}$ es próxima a 1, con lo --
que:

$$K_{(M_2L)'}^{M, (ML)'} \simeq \frac{1}{[L^-]}$$

o bien:

$$\log K_{(M_2L)'}^{M, (ML)'} \simeq pM_{1,5}$$

siendo el subíndice la relación molar de las concentraciones --
iniciales.

La ecuación (57) queda, pues, como:

$$pM_{1,5} + \log \alpha_{ML(H,OH)} = \log K_{M_2L}^{M,ML} + \log \alpha_{M_2L(H,OH)} \quad (58)$$

la cual, como puede apreciarse, es similar a la igualdad (38). Para determinar las constantes aparentes de formación de los -- complejos 2:1, basta, pues, con trazar la curva:

$$pM_{1,5} + \log \alpha_{ML(H,OH)} = f(pH)$$

siendo análoga la explotación de esta gráfica a la descrita en el apartado (II.2.1.1.).

Con el fin de mejorar los resultados, pueden efectuarse también en este caso correcciones matemáticas y gráficas.

II.2.1.3.1.- Correcciones matemáticas aplicables a complejos -- binucleares 2:1.

En el caso en que los complejos ML y M_2L no se formen cuantitativamente, la suposición de que $\frac{[L^{-(M_2L)}]}{[L^{-(ML)}]}$ es igual a la unidad, cuando $C_M/C_L = 1,5/1$, no está justificada y debe aplicarse una corrección a la ecuación (58), es decir hay que calcular el cociente $\frac{[L^{-(M_2L)}]}{[L^{-(ML)}]}$ en función de datos conocidos.

El principio de conservación de las cantidades iniciales de M y de L permite dicho cálculo:

$$\frac{V_i}{V_t} C_M = [L^{-(M)}] + [L^{-(ML)}] + 2[L^{-(M_2L)}] \quad (59)$$

$$\frac{V_i}{V_t} C_L = [L^{-(L)}] + [L^{-(ML)}] + [L^{-(M_2L)}] \quad (60)$$

Restando miembro a miembro las igualdades (59) y (60) se obtiene:

$$-\frac{V_i}{V_t} (C_M - C_L) = \angle^{-M'} _ + \angle^{- (M_2 L)'} _ - \angle^{-L'} _ \quad (61)$$

Combinando linealmente las ecuaciones (59) y (60), -- eliminando $\angle^{- (M_2 L)'} _$ resulta:

$$-\frac{V_i}{V_t} (2C_L - C_M) = 2\angle^{-L'} _ + \angle^{- (ML)'} _ - \angle^{-M'} _ \quad (62)$$

A partir de las igualdades (61) y (62), la relación $\angle^{- (M_2 L)'} _ / \angle^{- (ML)'} _$ puede escribirse como:

$$\frac{\angle^{- (M_2 L)'} _}{\angle^{- (ML)'} _} = \frac{-\frac{V_i}{V_t} (C_M - C_L) - \angle^{-M'} _ + \angle^{-L'} _}{-\frac{V_i}{V_t} (2C_L - C_M) - 2\angle^{-L'} _ + \angle^{-M'} _} \quad (63)$$

teniendo en cuenta que $C_M = 1,5C_L$, la igualdad (63) resulta:

$$\frac{\angle^{- (M_2 L)'} _}{\angle^{- (ML)'} _} = \frac{-\frac{V_i}{V_t} C_L / 2 - \angle^{-M'} _ + \angle^{-L'} _}{-\frac{V_i}{V_t} C_L / 2 + \angle^{-M'} _ - 2\angle^{-L'} _} \quad (64)$$

$\angle^{-L'} _$ se obtiene a partir de la constante condicional $K_{(ML)}^{M,L'}$, la cual se ha determinado como se ha descrito anteriormente para los complejos de estequiometría 1:1, y de la igualdad (62):

$$\alpha_{L'} = \frac{\frac{V_i}{V_t} C_L / 2 + [L']}{2 + K_{ML}^{M,L'} [L']} = \frac{\frac{V_i}{V_t} C_L / 2 + [L']}{2 + K_{ML}^{M,L'} [L'] \cdot \frac{\alpha_{ML(H,OH)}}{\alpha_{L(H)}}} \quad (65)$$

Basta ahora con llevar la expresión de $\alpha_{L'}$, dada por la igualdad (65), a la ecuación (64), para tener el cociente $[L'(M_2L)]/[L'(ML)]$ en función de elementos conocidos, o -- por lo menos susceptibles de ser calculados.

La determinación de las constantes de formación de los complejos binucleares 2:1 se lleva a cabo, pues, a partir de la neutralización de una solución que contiene el catión M y el ligando L en la relación molar $C_M/C_L = 1,5$, y mediante la explotación gráfica de la curva:

$$pM_{1,5} + \log \alpha_{ML(H,OH)} + \log \left(\frac{[L'(M_2L)]}{[L'(ML)]} \right) = f(pH)$$

II.2.1.3.2.- Correcciones gráficas aplicables a complejos binucleares 2:1.

Las correcciones gráficas para los complejos binucleares 2:1 son, en todo, análogas a las consideradas en el apartado (II.2.1.1.2.) para los complejos de estequiometría 1:1.

II.2.1.4.- Determinación de las constantes aparentes de estabilidad de complejos de ligando mixto.

Las bases teóricas ideadas por A. RINGBOM y L. HARJU y discutidas en los apartados precedentes, fueron extendidas -- por L. HARJU (108) para determinar las constantes de formación de complejos de ligando mixto del tipo M_2LA_p , siendo L el complejo principal y A el ligando secundario. Para estudiar estos complejos HARJU utilizó disoluciones conteniendo $C_M/C_L=1,5$ y con un gran exceso de ligando secundario A. La influencia de este ligando sobre la constante condicional de formación del -- complejo M_2L viene expresada por el coeficiente $\alpha_{M_2L(A)}$, cuyo valor es:

$$\alpha_{M_2L(A)} = 1 + K_{M_2L,A} [A] + K_{M_2L,2A} [A]^2 + \dots + K_{M_2L,pA} [A]^p$$

Dependiendo de la zona donde predomine cada tipo de -- complejo de ligando mixto, la anterior ecuación puede simplificarse despreciando los términos insignificantes frente al co--- rrespondiente al complejo predominante. Por ejemplo, si ocurre que el tercer término de la derecha es mucho mayor que los ---- otros, es decir, predomina el complejo M_2LA_2 , puede escribirse:

$$K_{M_2LA_2} = \frac{\alpha_{M_2L(A)} - 1}{[A]^2} = \frac{(\alpha_{M_2L(A)} - 1) \cdot \alpha_{A(H)}^2}{[A']^2}$$

donde $\alpha_{M_2L(A)}$ se calcula como:

$$\alpha_{M_2L(A)} = \alpha_{M_2L(A,H)} - \sum_i K_{M_2LH_i}^{M_2L,iH} [H]^i$$

y

$$\alpha_{M_2L(A,H)} = K_{(M_2L)}^{M,ML} / K_{M_2L}^{M,ML}$$



siendo:

$$\log K_{(M_2L)}^{M,ML} = pM_{1,5} + \log \alpha_{ML(H,OH)} + \log \left(\frac{\gamma^{-(M_2L)'}}{\gamma^{-(ML)'}} \right)$$

M. BOMBARD y B. TREMILLON (167) pusieron a punto, basándose en esta teoría de L. HARJU para los complejos M_2LA_p , un método de determinación de constantes de estabilidad de complejos de ligando mixto de fórmula MLA_p , que es el que se va a exponer a continuación.

Ya que se van a estudiar complejos del tipo MLA_p , es necesario trabajar con disoluciones en las que la relación molar de las concentraciones iniciales de catión metálico M y de ligando L sea $C_M/C_L = 0,5/1$. Es necesario, asimismo, que en esta solución la concentración de ligando secundario A sea muy superior a la de L, es decir, que exista un gran exceso de A con respecto a las demás especies en solución.

En este medio, se define la constante condicional $K_{(ML)}^{M,L}$, como:

$$K_{(ML)}^{M,L} = \frac{\gamma^{-(ML)'}}{\gamma^{M-} \gamma^{L-}} \quad (66)$$

la cual, como es conocido, está ligada a la constante aparente $K_{ML}^{M,L}$ por medio de:

$$\log K_{(ML)}^{M,L} = \log K_{ML}^{M,L} + \log \alpha_{ML} \quad (67)$$

Las diferentes especies que pueden producir reacciones secundarias o colaterales con el complejo principal ML son, en este caso: H, OH y A, y, por consiguiente, el coeficiente -

α_{ML} vendrá definido como:

$$\alpha_{ML(H,OH,A)} = \frac{[L^{-}(ML)']}{[L^{-}ML]} =$$

$$= \frac{[L^{-}ML] + [L^{-}MLH] + \dots + [L^{-}MLOH] + \dots + [L^{-}MLA] + \dots}{[L^{-}ML]} =$$

$$= \frac{[L^{-}ML] + \sum_i [L^{-}MLH_i] + \sum_j [L^{-}ML(OH)_j] + \sum_p [L^{-}MLA_p]}{[L^{-}ML]}$$

A su vez, se conoce que $[L^{-}L] = [L^{-}L'] / \alpha_{L(H)}$, luego -
sustituyendo el valor de $[L^{-}L]$ en la ecuación (66), resulta que:

$$K_{(ML)}^{M,L} = \frac{[L^{-}(ML)']}{[L^{-}M][L^{-}L']} \cdot \alpha_{L(H)}$$

y sustituyendo, a continuación, este valor de $K_{(ML)}^{M,L}$, en la ----
igualdad (67) se obtiene:

$$pM + \log \alpha_{L(H)} + \log \left(\frac{[L^{-}(ML)']}{[L^{-}L']} \right) = \log K_{ML}^{M,L} + \log \alpha_{ML(H,OH,A)} \quad (68)$$

expresión que recuerda, por su forma, a la que se obtuvo (apartado 11.2.1.1.) como base de la determinación de las constantes de formación de los complejos 1:1, siendo su principal diferencia con aquella, el hecho de que el coeficiente α_{ML} varía, -- ahora, no solamente en función del pH, sino también en función de pA. En otras palabras, en el presente problema hay que considerar la reacción colateral del complejo ML con la especie A, -- siendo esta reacción la base que va a permitir la determinación experimental (y también teórica) de las constantes de estabili-

dad de los complejos mixtos MLA_p .

Como en el caso de los complejos 1:1, los valores de pM se determinan fácilmente con ayuda del electrodo metálico indicador o del electrodo selectivo, previamente calibrado, mientras que los valores de $\alpha_{L(H)}$ se obtienen, sin dificultad, a partir de las constantes de protonación del ligando en cuestión y de los valores del pH, mediante la ecuación:

$$\alpha_{L(H)} = 1 + \sum_x K_{LH_x}^{L, xH} [H^-]^x$$

El valor de $\log ([L^-(ML)]/[L^-])$ es más complicado de obtener, siendo necesario acudir a las ecuaciones de conservación de la materia para su evaluación. Estas ecuaciones son:

$$\frac{V_i}{V_t} C_L = [L^-] + [L^-(ML)]$$

y

$$\frac{V_i}{V_t} C_M = [M^-] + [L^-(ML)]$$

de las cuales puede obtenerse el cociente buscado:

$$\frac{[L^-(ML)]}{[L^-]} = \frac{\frac{V_i}{V_t} C_M - [M^-]}{\frac{V_i}{V_t} (C_L - C_M) + [M^-]}$$

Como puede observarse, en la expresión anterior interviene el valor $[M^-]$, el cual se obtiene mediante el producto $[M^-] \cdot \alpha_{M(OH,A)}$, teniendo en cuenta las reacciones colaterales del catión metálico con los iones hidroxilo y con el ligando secundario A. El coeficiente $\alpha_{M(OH,A)}$ estará expresado, por tanto, como:

$$\alpha_{M(OH,A)} = \frac{[M']}{[M]} = \frac{[M] + \sum_y [M(OH)_y] + \sum_u [MA_u]}{[M]}$$

Si se conocen los valores de $K_{M(OH)}^{M,-yH}$ y de $K_{MA_u}^{M,UA}$ la expresión anterior queda del siguiente modo: y

$$\alpha_{M(OH,A)} = 1 + \sum_y K_{M(OH)}^{M,-yH} [H]^{-y} + \sum_u K_{MA_u}^{M,UA} [A]^{-u}$$

En esta última igualdad aparece el valor $[A]$, el cual puede ser calculado fácilmente conociendo la concentración inicial total del ligando secundario, C_A , y teniendo en cuenta que se halla en un gran exceso con respecto a C_M y C_L , por lo que $\sum_u [MA_u]$ y $\sum_p [MLA_p]$ son despreciables frente a las concentraciones de las especies protonadas de A. Por tanto:

$$C_A \frac{V_i}{V_t} = [A] + [AH] + [AH_2] + \dots = [A] + \sum_z [AH_z]$$

y conociendo el valor de las constantes $K_{AH_z}^{A,zH}$, puede escribirse:

$$C_A \frac{V_i}{V_t} = [A] \left[1 + \sum_z K_{AH_z}^{A,zH} [H]^z \right]$$

En resumen: si se conocen los valores de las distintas constantes $K_{M(OH)}^{M,-yH}$, $K_{MA_u}^{M,UA}$ y $K_{AH_z}^{A,zH}$, es posible calcular el valor de $[M']$, y con él, el cociente $[ML']/[L']$, con lo que ya se pueden calcular todos los términos del primer miembro de la ecuación (68), para cada pareja de valores (E, pH) obtenida experimentalmente mediante la titulación, con un ácido o una base adecuados, de una solución que contiene:

$$\frac{C_M}{C_L} = \frac{0,5}{1} \quad \text{y} \quad C_A \gg C_L > C_M$$

Para calcular los valores de las constantes de formación de los complejos de ligando mixto MLA_p , pueden utilizarse tres métodos de determinación: método gráfico, método matemático y método por iteración.

II.2.1.4.1.- Método gráfico.

Será el que nosotros utilicemos en la parte experimental del presente trabajo por considerarlo el más cómodo y formativo. Su fundamento es parecido a los expuestos anteriormente - para los complejos binarios 1:1, 1:2 y 2:1.

Considérese la ecuación (68):

$$pM + \log \alpha_{L(H)} + \log \left(\frac{[L^-(ML)]'}{[L^-]'} \right) = \log K_{ML}^{M,L} + \log \alpha_{ML(H,OH,A)}$$

en ella solamente el término $\log \alpha_{ML(H,OH,A)}$ varía en función de pA . En efecto, como ya se ha visto:

$$\begin{aligned} \log \alpha_{ML(H,OH,A)} = \log \left(1 + \sum_i K_{MLH_i}^{ML,iH} [L^-]'^i + \sum_j K_{ML(OH)_j}^{ML,-jH} [L^-]'^{-j} + \right. \\ \left. + \sum_p K_{MLA_p}^{ML,pA} [L^-]'^p \right) \end{aligned} \quad (69)$$

Si se representa el sumatorio $\sum_M = \left\{ pM + \log \alpha_{L(H)} + \log \left(\frac{[L^-(ML)]'}{[L^-]'} \right) \right\}$ en función de pA , se obtiene, teóricamente, una gráfica análoga a la representada en la figura 3. En el intervalo de pA en que predomina el complejo MLA , la curva - obtenida se confunde con una recta de pendiente (-1). La abscisa

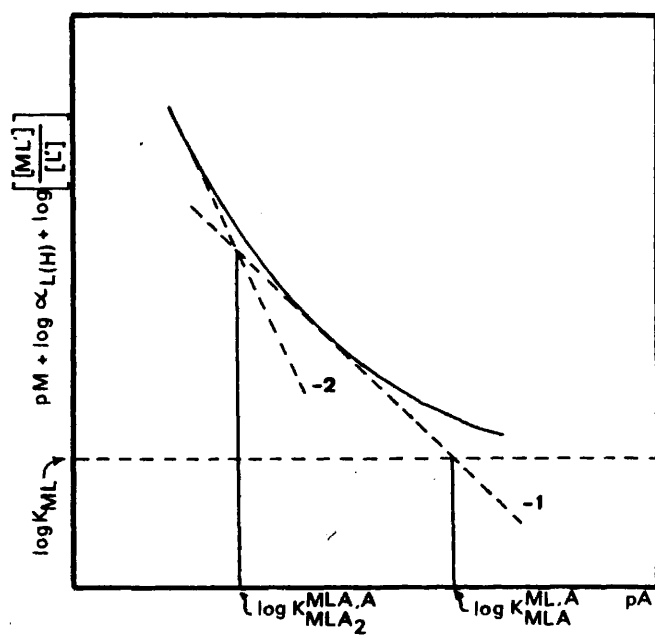


Fig. 3- CURVA TEORICA $\left[pM + \log \alpha_{L(M)} + \log \frac{[ML']}{[L']} \right] = f(pA)$
 PARA LA DETERMINACION DE CONSTANTES $K_{MLA_p}^{ML,p-1,A}$

del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (-1) con la recta paralela al eje de abscisas de ordenada $\log K_{ML}^{M,L}$ es igual a $\log K_{MLA}^{ML,A}$. Análogamente, en la zona de pA - donde el complejo predominante sea MLA_2 , la curva $\Sigma_M = f(pA)$ - se confunde con una recta de pendiente (-2), proporcionando ahora, la abscisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (-2) con la tangente de pendiente (-1) el valor de $\log K_{MLA_2}^{MLA,A}$.

Las constantes de los complejos mixtos superiores pueden determinarse considerando los puntos de intersección de las diferentes tangentes dos a dos.

II.2.1.4.2.- Método matemático.

Aquí se lleva a cabo un tratamiento totalmente matemático del problema, siendo posible, mediante un cálculo adecuado, determinar el valor de las constantes buscadas. Se considerará únicamente la formación de complejos de ligando mixto de estequiometría 1:1:1 y 1:1:2, ya que estos son, con mucho, los más frecuentes entre los mononucleares.

En el rango de pA donde predomina el complejo MLA es posible calcular su constante de formación teniendo en cuenta las ecuaciones (68) y (69). De la ecuación (68) se sigue que:

$$\log \alpha_{ML(H,OH,A)} = pM + \log \alpha_{L(H)} + \log \left(\frac{[L^{-(ML)}]}{[L^-]} \right) - \log K_{ML}^{M,L}$$

y de la ecuación (69):

$$K_{MLA}^{ML,A} = \frac{\alpha_{ML(H,OH,A)}^{-1} - \sum_i K_{MLH_i}^{ML,iH} [H^-]^i - \sum_j K_{ML(OH)}^{ML,-jH} [H^-]^j}{[A^-]} \quad (70)$$

Análogamente, para el complejo MLA_2 :

$$K_{MLA_2}^{ML,2A} = \frac{\alpha_{ML(H,OH,A)}^{-1} - \sum_i K_{MLH_i}^{ML,iH} [H^-]^i - \sum_j K_{ML(OH)}^{ML,-jH} [H^-]^j - K_{MLA}^{ML,A} [A^-]}{[A^-]^2} \quad (71)$$

Para cada par de valores experimentales (E,pH) obtenidos durante la progresiva neutralización de la solución estudiada, pueden calcularse los sucesivos valores de $\log \alpha_{ML(H,OH,A)}$, que permiten, gracias a las ecuaciones anteriores, calcular los valores de $K_{MLA}^{ML,A}$ y de $K_{MLA_2}^{ML,2A}$. Las constantes buscadas se obtienen cuando, en una zona de pA suficientemente extensa, se observan dos series de valores constantes.

II.2.1.4.3.- Método iterativo.

Cuando las dos constantes de formación de los complejos mixtos estudiados, $K_{MLA}^{ML,A}$ y $K_{MLA_2}^{ML,2A}$, tienen valores muy próximos, es conveniente la utilización de este método iterativo.

Consiste en dar, para un cierto valor de pA , valores ficticios a $K_{MLA}^{ML,A}$, próximos al que se supone verdadero, y calcular, a partir de ellos, los valores correspondientes de $K_{MLA_2}^{ML,2A}$. Basta, entonces, con representar gráficamente:

$$\log K_{MLA_2}^{MLA,A} = f(\log K_{MLA}^{ML,A})$$

para distintos pA. Se obtiene un haz de curvas que se cortan en un punto. La ordenada de ese punto común es igual a $\log K_{MLA_2}^{MLA,A}$, mientras que la abscisa da el valor de $\log K_{MLA}^{ML,A}$ (figura 4).

II.2.1.4.4.- Correcciones matemáticas aplicables a complejos de ligando mixto.

Como se ha visto en los apartados anteriores, las funciones que se emplean para este tipo de complejos son:

$$pM_{1,5} + \log \alpha_{ML(H,OH)} + \log \left(\frac{[L^-(M_2L)']}{[L^-(ML)']} \right) = f(pA)$$

para los complejos M_2LA_p , y:

$$pM_{0,5} + \log \alpha_{L(H)} + \log \left(\frac{[L^-(ML)']}{[L^-']} \right) = f(pA)$$

para complejos MLA_p . Por tanto, en la medida en que la relación molar de concentraciones iniciales entre el catión metálico M y el ligando L, sea distinta de 1,5 en el primer caso, o de 0,5 en el segundo, o bien cuando los complejos formados no sean suficientemente estables, será necesario calcular los sumandos $\log ([L^-(M_2L)'] / [L^-(ML)'])$ y $\log ([L^-(ML)'] / [L^-'])$ para el primer y segundo tipo de complejos tratados, respectivamente, proporcionando éstos la corrección matemática necesaria para que los resultados obtenidos tengan la precisión requerida. La obtención de cada uno de dichos términos ha sido ya conveniente--

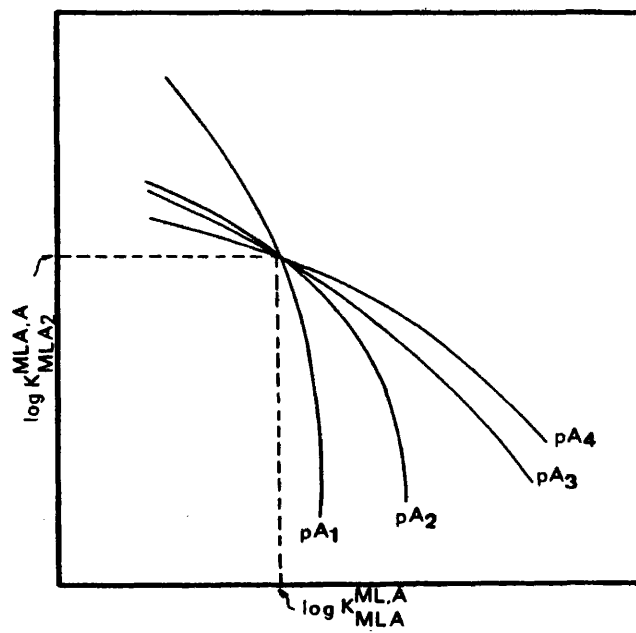


Fig.4-CURVA TEORICA $\log K_{MLA,A}^2 = f \left[\log K_{MLA,A} \right]$ A
 DIFERENTES VALORES DE pA

mente explicada a lo largo de los apartados anteriores.

II.2.1.4.5.- Correcciones gráficas aplicables a complejos de ligando mixto.

Si dos constantes de complejos mixtos sucesivos tienen valores demasiado carcanos, es posible corregirlos siguiendo el método descrito en el apartado (II.2.1.1.2.).

II.2.2.- Método potenciométrico indirecto de determinación de constantes de formación de complejos.

Como ya se comentó, mediante el método potenciométrico indirecto es posible extender el principio de determinación de las constantes $K_{M_L, n, pX}$ a los casos de los complejos en los que el ion metálico central no posee electrodo selectivo asociado (ya sea metálico o de otro tipo), o bien no se dispone de él. La teoría que sigue se basa en un trabajo de L. HARJU (168), en el que utiliza el electrodo de mercurio y el sistema redox $Fe(III)/Fe(II)$ para calcular las constantes de formación de un cierto número de complejos de cationes con el ácido trietilente traminohexaacético.

Para su desarrollo es necesario disponer de un catión metálico indicador, cuya actividad pueda ser medida con ayuda de un electrodo metálico o selectivo de dicho ion, del cual se disponga previamente.

Sea N dicho catión metálico indicador y M el catión que forma el complejo cuya constante de estabilidad se desea determinar indirectamente. Las constantes de formación de los complejos M_L pueden ser determinadas mediante una serie de medi-

das de potencial y de pH en una disolución que contenga un exceso de catión M con respecto a las concentraciones de ligando L y de ion metálico indicador N, estando estas últimas ligadas mediante una relación molar $C_N/C_L=0,5/1$, y siendo la solución inicial neutralizada progresivamente con KOH o con HNO_3 , por ejemplo, según la zona de pH que se quiera estudiar.

En estas condiciones, la constante condicional de formación $K_{(NL)}^{N,L'}$, y la constante aparente $K_{NL}^{N,L}$ están relacionadas por la igualdad:

$$K_{(NL)}^{N,L'} = \frac{[NL]']}{[N][L']} = \frac{[NL]}{[N][L]} \cdot \frac{\alpha_{NL(H,OH)}}{\alpha_{L(H,M)}} = K_{NL}^{N,L} \cdot \frac{\alpha_{NL(H,OH)}}{\alpha_{L(H,M)}} \quad (72)$$

es decir, la diferencia fundamental de este razonamiento con lo visto hasta este momento radica en la consideración de la reacción de complejación:



como una reacción colateral o secundaria del ligando L y que, por tanto, ha de verse reflejada en la expresión del coeficiente α correspondiente a dicho ligando, como queda expuesto en la ecuación (72). Dicha igualdad puede escribirse como:

$$pN + \log \left(\frac{[NL]']}{[L']} \right) = \log K_{NL}^{N,L} + \log \alpha_{NL(H,OH)} - \log \alpha_{L(H,M)}$$

y por tanto:

$$\log \alpha_{L(H,M)} = \log K_{NL}^{N,L} + \log \alpha_{NL(H,OH)} - pN - \log \left(\frac{[NL]']}{[L']} \right) \quad (73)$$

Para cada par de valores experimentales de potencial y de pH, obtenido durante la valoración, puede calcularse todo el segundo miembro de la ecuación (73), puesto que el conocimiento perfecto del complejo NL es la condición indispensable para la aplicabilidad de este método indirecto, lo cual lleva consigo el conocimiento del valor de la constante de estabilidad, $K_{NL}^{N,L}$, de dicho complejo, así como del valor, para cada pH, de $\log \alpha_{NL(H,OH)}$, según las ecuaciones descritas en el apartado (II.2.1.1.) análogas a la (39), y de la relación:

$$\log \left(\frac{[NL]'}{[L]'} \right)$$

idéntica a la tratada en el apartado (II.2.1.1.1.) para $\log \frac{[ML]'}{[L]'}$, sin más que sustituir C_M por C_N y $[M]'$ por $[N]'$. El valor de pN se obtiene de los valores experimentales del potencial y su sustitución en la ecuación extraída del calibrado del electrodo sensible a la actividad del catión N.

El coeficiente $\alpha_{L(H,M)}$ vendrá expresado por la ecuación:

$$\alpha_{L(H,M)} = \frac{[L]'}{[L]} = \frac{[L] + \sum_x [LH_x] + [ML]' + [M_2L]'}{[L]} \quad (74)$$

siempre y cuando se suponga que sólo se forman los complejos ML y M_2L entre este catión y el ligando L.

Considerando las distintas constantes de formación $K_{LH}^{L,xH}$, $K_{(ML)}^{M,L}$, y $K_{(M_2L)}^{2M,L}$, la ecuación (74) puede escribirse de la forma:

$$\alpha_{L(H,M)} = 1 + \sum_x K_{LH_x}^{L,xH} [H^-]^x + K_{(ML)}^{M,L} [L^-] + K_{(M_2L)}^{2M,L} [L^-]^2 \quad (75)$$

Para poder calcular el valor de las constantes $K_{(ML)}^{M,L}$, y $K_{(M_2L)}^{2M,L}$, es necesario suponer, sucesivamente, el predominio de uno de los dos tipos de complejos sobre el otro. Así, si los -- complejos mononucleares 1:1 son los predominantes, es posible -- obtener, para cada valor de pH, la magnitud de la constante con -- dicional $K_{(ML)}^{M,L}$, por medio de la ecuación (75). Del mismo modo, si se supone el predominio de los complejos binucleares 2:1, -- también puede calcularse la constante condicional $K_{(M_2L)}^{2M,L}$.

Dicho predominio de un tipo de complejo sobre el otro debe ser lo suficientemente grande como para poder considerar -- la existencia, en solitario, de uno de ellos. Si se supone la -- formación en exclusiva de los complejos mononucleares, ocurre -- que:

$$[L^-(ML)] = [ML^-] + [MLH^-] + [MLH_2^-] + \dots + [MLOH^-] + \dots$$

El cuarto sumando del segundo miembro de la ecuación (75) es despreciable frente a los demás, si se asume la suposición hecha en el párrafo anterior. El término correspondiente -- al tercer sumando puede expresarse como:

$$K_{(ML)}^{M,L} [L^-] = \frac{[L^-(ML)]}{[L^-]} = \frac{[ML^-] + [MLH^-] + \dots + [MLOH^-] + \dots}{[L^-]} =$$

$$= \frac{[ML^-]}{[L^-]} + \frac{[MLH^-]}{[L^-]} + \frac{[MLH_2^-]}{[L^-]} + \dots + \frac{[MLOH^-]}{[L^-]} + \dots \quad (76)$$

como:

$$\frac{[L^{-ML}]}{[L^{-L}]} = K_{ML}^{M,L} [L^{-M}]$$

y además:

$$\begin{aligned} \frac{[L^{-MLH}]}{[L^{-L}]} &= \frac{[L^{-MLH}]}{[L^{-ML}][L^{-H}]} \cdot \frac{[L^{-ML}]}{[L^{-M}][L^{-L}]} \cdot [L^{-M}] \cdot [L^{-H}] = \\ &= K_{MLH}^{ML,H} \cdot K_{ML}^{M,L} \cdot [L^{-M}] \cdot [L^{-H}] \end{aligned}$$

la ecuación (75) queda:

$$\begin{aligned} \alpha_{L(H,M)} &= 1 + \sum_x K_{LH_x}^{L,xH} [L^{-H}]^x + K_{ML}^{M,L} [L^{-M}] + K_{ML}^{M,L} [L^{-M}] K_{MLH}^{ML,H} [L^{-H}] + \\ &+ K_{ML}^{M,L} [L^{-M}] K_{MLH_2}^{ML,2H} [L^{-H}]^2 + \dots \end{aligned}$$

Con sólo conocer el pH y los valores de las constantes de protonación del ligando L, y utilizando la ecuación (73), se pueden conocer, para cada punto de la valoración, los términos $\alpha_{L(H,M)}$ y $\sum_x K_{LH_x}^{L,xH} [L^{-H}]^x$. Si, con el objeto de facilitar la notación, llamámos xZ a la expresión:

$$Z = \left\{ \alpha_{L(H,M)} - 1 - \sum_x K_{LH_x}^{L,xH} [L^{-H}]^x \right\}$$

la ecuación (75) toma la forma final:

$$Z = K_{ML}^{M,L} [L^{-M}] + K_{ML}^{M,L} [L^{-M}] K_{MLH}^{ML,H} [L^{-H}] + K_{ML}^{M,L} [L^{-M}] K_{MLH_2}^{ML,2H} [L^{-H}]^2 + \dots$$

Si se representa la función $\log Z = f(\text{pH})$, se obtiene -

una gráfica análoga a la de la figura 1, la cual puede estudiarse de manera idéntica a como se hizo con aquella representación. En efecto, la ordenada del mínimo de la curva (recta de pendiente cero) es igual al sumando $\log (K_{ML}^{M,L} \cdot \bar{L}_M^-)$, mientras que, estudiando las distintas zonas de pH donde la curva se confunde con las rectas de pendientes (-1) , (-2) , $(+1)$ etc., pueden determinarse los valores de las constantes $K_{MLH}^{ML,H}$, $K_{MLH_2}^{ML,2H}$, $K_{MLOH}^{ML,-H}$ etc., respectivamente. La misma existencia de ramas ascendentes, a valores de pH ácidos y básicos, en la representación $\log Z = f(\text{pH})$ confirma la existencia de complejos ácidos y básicos asociados a ML.

Si es posible identificar \bar{L}_M^- con C_M ocurrirá que la curva representada presentará una parte paralela al eje de abscisas. Para ello es preciso que se cumpla que:

- a) el exceso de M sea suficientemente grande con respecto a las concentraciones iniciales de L y de N.
- b) la dilución sea escasamente importante para la obtención de los valores globales.
- c) la reacción secundaria del catión M con los iones hidroxilo sea prácticamente nula, lo que hace que el valor del coeficiente $\alpha_{M(OH)}$ sea cercano a la unidad.

Si estas condiciones se cumplen, la curva $\log Z = f(\text{pH})$ puede estudiarse de manera análoga a como se hizo con la curva de la figura 1, es decir, la abscisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (-1) con la paralela al eje de abscisas, de ordenada $\log (K_{ML}^{M,L} \cdot \bar{L}_M^-)$, representa la resolución del sistema formado por las ecuaciones de ambas rectas, y, que como es fácil de deducir, corresponde a $\log K_{MLH}^{ML,H}$.

Siguiendo el mismo modelo, la abscisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (-2) , con la

tangente a la misma curva de pendiente (-1) es igual a $\log \frac{K_{MLH,H}}{K_{MLH,2}}$; y, como es natural, la abscisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (+1) con la recta paralela al eje de abscisas, de ordenada $\log(K_{ML}^{M,L} \cdot \bar{\omega}_M)$, proporciona el valor de $-\log K_{MLOH}^{ML,-H}$.

Exactamente igual que cuando se utiliza el método potenciométrico directo, cuando las constantes de formación de los complejos sucesivos tienen valores muy próximos entre sí, es necesario proceder a correcciones gráficas idénticas a las descritas en el apartado (II.2.1.1.2.).

Cuando el predominio de los complejos binucleares 2:1 sobre los mononucleares 1:1 sea grande, puede seguirse un razonamiento análogo al realizado anteriormente, sin más que considerar que en la ecuación (75) el sumando despreciable es el tercero, y que $\bar{\omega}_M(M_2L)'$ puede escribirse como:

$$\bar{\omega}_M(M_2L)' = \bar{\omega}_M(M_2L) + \bar{\omega}_M(M_2LH) + \bar{\omega}_M(M_2LH_2) + \dots + \bar{\omega}_M(M_2LOH) + \dots$$

con lo que sólo habrá que seguir los pasos descritos para los complejos 1:1, para llegar a una función del tipo de la obtenida con la ecuación (75), que permita, mediante su utilización gráfica, el cálculo de las constantes de estabilidad del tipo $K_{M_2L}^{ML,M}$, $K_{M_2LH}^{M_2L,H}$ etc.

Cuando los complejos 1:1 y 1:2 coexisten, sin que exista un predominio grande de uno sobre otro, es necesario acudir a un proceso iterativo que posibilite, mediante correcciones sucesivas, aplicar el método expuesto.

Para que todo lo discutido hasta aquí sobre el método indirecto de determinación de constantes de formación de complejos pueda llevarse a cabo, es decir, para que, existiendo dos

cationes en competencia por un mismo ligando en solución, la -- reacción de uno de ellos con dicho ligando se considere como la reacción principal de complejación (en este caso $N + L \rightleftharpoons NL$), mientras que la reacción del otro ion metálico con ese mismo -- complejante L sea considerada como reacción colateral (aquí es $m M + L \rightleftharpoons M_m L$), es evidente que ha de cumplirse que el complejo NL sea mucho más estable que los complejos ML y M_2L , o lo que es lo mismo, que la constante de formación $K_{(NL)}^{N',L'}$, en todo el rango de pH estudiado, tenga un valor mucho más elevado que las constantes condicionales, en esa misma zona de pH, $K_{(ML)}^{M',L'}$ y $K_{(M_2L)}^{M',L'}$. Esta es, en síntesis, la principal condición para poder aplicar con precisión el método potenciométrico indirecto -- de determinación de constantes de estabilidad de complejos.

Si la reacción entre M y L se diera prioritariamente sobre la que surge entre N y L no se obtendría nunca una relación entre $K_{(ML)}^{M',L'}$ y pN, que es la magnitud que se puede medir, ya que siempre aparecería $[M]$, la cual sería desconocida, --- pues ya no sería correcto identificarla con C_M , puesto que no -- tendrían sentido trabajar con un exceso de M, porque entonces todo el ligando L existente reaccionaría con M y siempre habría -- la misma $[N]$ en solución, con lo que no se obtendría una función $pN = f(pH)$, que es lo único medible, ya que solamente se dispone del electrodo sensible a la actividad de N.

Si M no estuviera en exceso, este problema no se presentaría, pero entonces sería necesario medir la concentración libre de este catión, lo cual no es posible en este método potenciométrico indirecto.

La precisión de los valores de las constantes obtenidas por este método será tanto más grande cuanto mayor sea la -- diferencia entre las estabilidades de los complejos formados --

por el catión indicador y el catión a estudiar, siendo conveniente buscar, para cada problema particular, el ion metálico - indicador más adecuado (recuérdese la exigencia de que $\alpha_{M(OH)}$ sea prácticamente 1). Cuando esto no suceda hay que acudir a correcciones matemáticas con el fin de obtener las constantes buscadas con la precisión requerida.

Un camino todavía no estudiado concienzudamente consiste en la aplicación de los electrodos selectivos de aniones a la determinación indirecta de constantes de formación de complejos, si bien es seguro que su fundamento consistirá en una explotación adecuada del concepto de los coeficientes α de reacciones colaterales o parásitas de todas las especies que intervengan en el equilibrio de complejación.

II.3.- Estudio teórico del empleo de electrodos metálicos indicadores en la determinación potenciométrica de constantes.

En este apartado van a estudiarse las curvas intensidad-potencial (i-E) teóricas de los sistemas formados por el catión metálico y el ligando en las condiciones que posteriormente se utilizarán en la determinación de las constantes de estabilidad de los diferentes complejos formados.

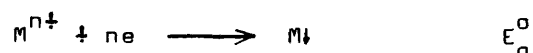
II.3.1.- Curvas i-E teóricas de oxidación-reducción de un electrodo metálico en presencia de sus iones en disolución.

En este apartado y en el siguiente vamos a distinguir entre aquellos sistemas electroquímicos que sean rápidos (o reversibles) y los que sean lentos (o irreversibles). Es necesario advertir que las ecuaciones que se van a utilizar a continuación son las deducidas en régimen de difusión estacionario y que pueden ser aplicadas al caso del empleo del electrodo de gotas de mercurio, a pesar de que el régimen alcanzado con este electrodo no sea realmente estacionario, sino pseudoestacionario. De todas formas también se pueden aplicar las mismas ecuaciones a las curvas intensidad-potencial obtenidas empleando -- electrodos sólidos formados por metales amalgamados, tales como Au, Ag, Pt, Cu, etc. (169).

II.3.1.1.- Sistemas reversibles.

Consideremos una disolución de un catión metálico M^{n+} a un pH al que no existe hidrólisis del mismo y en presencia de

una gran cantidad de electrolito inerte (nitratos o percloratos alcalinos o de amonio cuaternario). Supongamos un electrodo metálico indicador de la actividad del ion M^{n+} . La reducción de estos iones metálicos se produce según la reacción electroquímica siguiente:



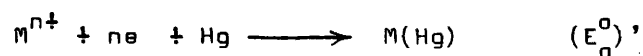
siendo E_o^0 el potencial normal condicional correspondiente a dicha reducción (teniendo en cuenta únicamente la acción de la fuerza iónica es el potencial normal aparente). A esta reacción le corresponde una corriente de reducción i_M proporcional a la concentración de M^{n+} en disolución, es decir, $i_M = -nd_M [M^{n+}]_s$, siendo n el número de electrones intercambiados y d_M un coeficiente de proporcionalidad dependiente entre otros factores del coeficiente de difusión de la especie M^{n+} y que se define, para una difusión plana, como $d = FSD/\delta$, siendo F el Faraday ($= 96.487$ culombios), S la superficie del electrodo en cm^2 , D el coeficiente de difusión de la especie electroactiva en cm^2/seg , y δ el espesor de la capa de difusión en cm (en el caso del electrodo de gotas de mercurio el coeficiente d no tiene una definición tan simple como en el caso de un electrodo sólido plano).

Si se supone que la velocidad de intercambio de electrones es suficientemente grande, el proceso global vendrá únicamente controlado o limitado por la velocidad de difusión, pudiendo aplicarse la ecuación de NERNST para estudiar matemáticamente el fenómeno. Por ello tendremos:

$$E = E_o^0 + \frac{0.06}{n} \log [M^{n+}]_{el} \quad (77)$$

siendo \bar{M}^{n+}_{el} la concentración de la especie M^{n+} en la superficie del electrodo.

Si el electrodo que estamos utilizando es uno de gotas de mercurio o bien un electrodo formado por un metal amalgamado, hay difusión de M hacia su interior gracias a un gradiente de concentración, y la reacción electroquímica será:



y aplicando la ecuación de NERNST se tiene:

$$E = (E_o^0)' + \frac{0,06}{n} \log \frac{\bar{M}^{n+}_{el}}{\bar{M}(Hg)_{el}} \quad (78)$$

donde $\bar{M}(Hg)_{el}$ es la concentración de la amalgama del catión reducido en la superficie del electrodo.

Aplicando las ecuaciones que dan las concentraciones de las especies electroactivas en la superficie del electrodo, tendremos:

$$\bar{M}^{n+}_{el} = \bar{M}^{n+}_s + \frac{i}{nd_M} = \frac{i - i_M}{nd_M} \quad (79)$$

y

$$\bar{M}(Hg)_{el} = \bar{M}(Hg)_s - \frac{i}{nd_{M(Hg)}} = - \frac{i}{nd_{M(Hg)}} \quad (80)$$

donde i es la intensidad que se obtiene a cada valor del potencial, y s el subíndice que indica que la especie está en el seno de la disolución. Como vemos $\bar{M}(Hg)_s$ es nula en el interior del electrodo de mercurio, siendo $d_{M(Hg)}$ el coeficiente de proporcionalidad correspondiente a la difusión del metal amalgamado en el interior de la capa de mercurio.

Sustituyendo obtendremos:

$$E = E_o^o + \frac{0,06}{n} \log \frac{i-i_M}{nd_M} \quad (81)$$

en el primer caso, y:

$$\begin{aligned} E &= (E_o^o)' + \frac{0,06}{n} \log \frac{i-i_M/nd_M}{-i/nd_M(Hg)} = \\ &= (E_o^o)' + \frac{0,06}{n} \log \frac{d_M(Hg)}{d_M} + \frac{0,06}{n} \log \frac{i_M-i}{i} \end{aligned} \quad (82)$$

cuando tengamos un electrodo de gotas de mercurio o de metal -- amalgamado.

Como puede deducirse el potencial de onda media para este último caso será:

$$E_{1/2} = (E_o^o)' + \frac{0,06}{n} \log \frac{d_M(Hg)}{d_M} \quad (83)$$

y como resulta que $d_M(Hg) \simeq d_M$, se tiene, por consiguiente:

$$E_{1/2} \simeq (E_o^o)'$$

La curva i - E obtenida se expone en la figura 5.

Cuando tenemos un electrodo metálico indicador de la actividad del ion M^{n+} ocurre que:

$$E = E_o^o + \frac{0,06}{n} \log \frac{i-i_M}{nd_M} = E_o^o - \frac{0,06}{n} \log (nd_M) + \frac{0,06}{n} \log (i-i_M)$$

ecuación exponencial en la que i está limitada por la difusión de los iones M^{n+} como puede verse en la figura 6.

El potencial de onda media teórico en este caso va a

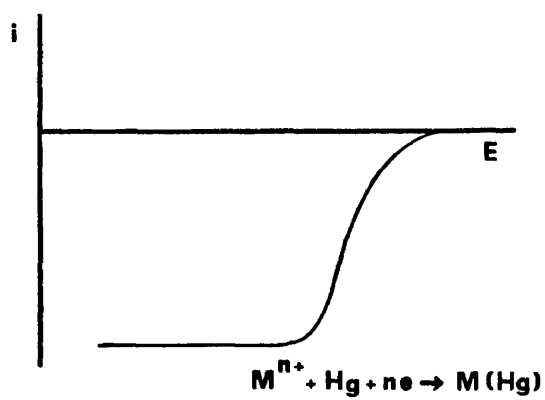


Fig.5 - CURVA i - E DE REDUCCION SOBRE UN ELECTRODO DE Hg DEL CATION M^{n+}

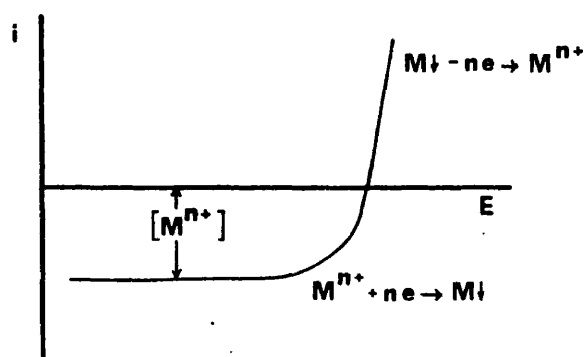


Fig.6 - CURVA i - E REPRESENTADA POR UNA EXPONENCIAL CRECIENTE LIMITADA EN REDUCCION POR LA DIFUSION DE LOS IONES M^{n+}

depender de la concentración de ion metálico en disolución, (en la práctica, para obtener esta onda de reducción en la cual se pudiera medir $E_{1/2}$ habría que utilizar un electrodo inatacable, ya que trabajando con electrodos metálicos de la misma naturaleza del catión estudiado, no es correcto hablar de potencial de onda media, sino de potenciales de equilibrio, por ejemplo.), - ya que:

$$E_{1/2} = E_o^o - \frac{0,06}{n} \log (nd_M) + \frac{0,06}{n} \log \left(-\frac{i_M}{2} - i_M \right) =$$

$$= E_o^o - \frac{0,06}{n} \log (nd_M) + \frac{0,06}{n} \log \left(-\frac{i_M}{2} \right)$$

$$\text{como } -\frac{i_M}{2} = -nd_M \frac{[M^{n+}]_s}{2}$$

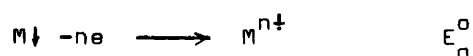
tendremos que:

$$E_{1/2} = E_o^o - \frac{0,06}{n} \log (nd_M) + \frac{0,06}{n} \log (nd_M) - \frac{0,06}{n} \log 2 +$$

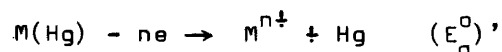
$$+ \frac{0,06}{n} \log [M^{n+}]_s = E_o^o + \frac{0,06}{n} \log [M^{n+}]_s - \frac{0,06}{n} \log 2$$

Consideremos ahora las curvas intensidad-potencial de oxidación de electrodos metálicos y de amalgamas.

Si suponemos un electrodo formado por un metal atacable (es decir, oxidable anódicamente) sumergido en una disolución constituida por un electrolito inerte que no forme complejos con los iones metálicos procedentes de la oxidación del electrodo (el cual puede estar también constituido por mercurio metálico o una amalgama), y llevado a un potencial al que se produzca la oxidación, tendremos:



o bien:



la primera reacción da lugar a una curva i - E que, en régimen de difusión estacionario presenta un hábito exponencial, respondiendo a la ecuación (77), donde:

$$\angle M^{n+} \angle_{el} = \angle M^{n+} \angle_s + \frac{i}{nd_M} = \frac{i}{nd_M} \quad (\text{si } \angle M^{n+} \angle_s = 0)$$

por lo que sustituyendo:

$$E = E_o^0 - \frac{0,06}{n} \log(nd_M) + \frac{0,06}{n} \log i \quad (84)$$

curva exponencial creciente, puesto que transformándola tendremos:

$$i = nd_M e^{\frac{nF}{RT}(E-E_o^0)} \quad (85)$$

que es la ecuación de una curva exponencial creciente para un sistema reversible (figura 7). La corriente de oxidación se encuentra ilimitada mientras exista metal oxidable. Al representar E en función de $\log i$, obtendremos pues una recta de pendiente $0,06/n$ si el sistema es rápido.

Si se tratase de una amalgama hemos de tener en cuenta que las amalgamas de los metales no están infinitamente concentradas, por lo que su actividad no será la unidad, siendo la ecuación de la curva de la forma:

$$E = (E_o^0)' + \frac{0,06}{n} \log \frac{\angle M^{n+} \angle_{el}}{\angle M(Hg) \angle_{el}}$$

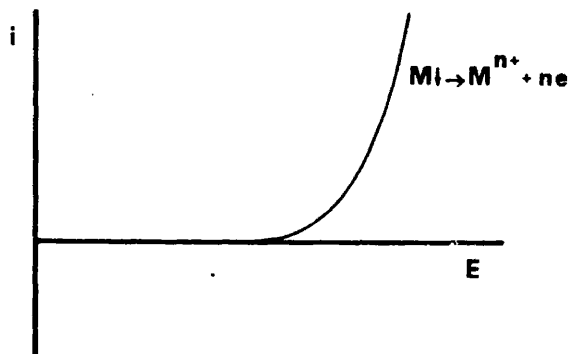


Fig.7- CURVA i - E REPRESENTADA POR UNA
EXPONENCIAL CRECIENTE

y si el metal (en forma de amalgama) está diluido en el mercurio, difundirá desde el interior del electrodo hacia su superficie por lo que podemos escribir:

$$i_{M(Hg)} = n d_{M(Hg)} \overline{J_{M(Hg)}}_s \quad \text{y} \quad \overline{J_{M(Hg)}}_{el} = \frac{i_{M(Hg)} - i}{n d_{M(Hg)}} \quad (86)$$

Si $\overline{J_{M^{n+}}}_s = 0$, la ecuación de la curva i - E será:

$$E = (E_o^0)' + \frac{0,06}{n} \log \frac{d_{M(Hg)}}{d_M} + \frac{0,06}{n} \log \frac{i}{i_{M(Hg)} - i}$$

o bien:

$$E = E_{1/2} + \frac{0,06}{n} \log \frac{i}{i_{M(Hg)} - i} \quad (87)$$

La oxidación del metal en forma de amalgama da lugar

a una onda simétrica de $E_{1/2} \simeq (E_0^0)$, y cuya altura es proporcional a la concentración de la amalgama. Cuando esta concentración es bastante elevada puede escribirse:

$$[M(Hg)]_{el} \simeq [M(Hg)]_s$$

donde $[M(Hg)]_{el}$ es la concentración de la amalgama en la superficie del electrodo (por dentro de él) y $[M(Hg)]_s$ la de dicha amalgama en el seno del electrodo. Naturalmente para considerar un régimen de difusión hemos de pensar en una agitación interna del electrodo, y teniendo en cuenta las apreciaciones anteriores obtenemos finalmente la ecuación de la curva i - E de oxidación de un metal en forma de amalgama contenido en un electrodo de gotas:

$$E = (E_0^0)' - \frac{0,059}{n} \log(na_M) - \frac{0,059}{n} \log[M(Hg)] + \frac{0,059}{n} \log i \quad (88)$$

ecuación totalmente análoga a la correspondiente a la oxidación de un metal puro, sólo que el potencial de aparición de la barrera de potencial se desplaza hacia potenciales más negativos cuanto más elevada sea la concentración de la amalgama.

Cuando se consideran conjuntamente las curvas i - E de oxido-reducción de un electrodo indicador de la actividad de un ion metálico M^{n+} en presencia de una concentración determinada de esos iones, lo que se obtiene, si estamos en presencia de un sistema rápido (o reversible), es una curva i - E como la representada en la figura 8, cuando se emplea un electrodo metálico atacable, o bien como la de la figura 9, cuando el electrodo está constituido por una amalgama no muy concentrada del metal cuyo catión se encuentra en disolución.

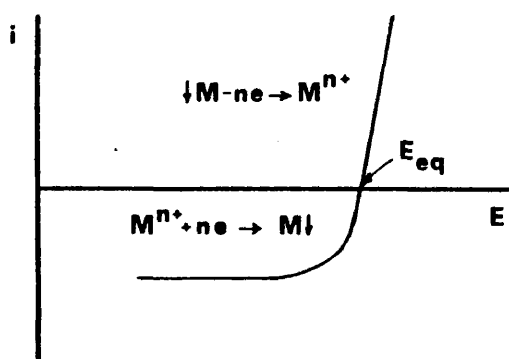


Fig.8- OXIDO-REDUCCION DE UN ELECTRODO METALICO ATACABLE M Y DEL OXIDANTE M^{n+} , RESPECTIVAMENTE

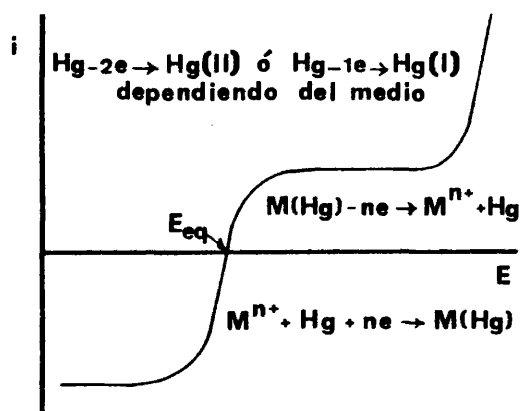


Fig.9- OXIDO-REDUCCION DE UN ELECTRODO DE AMALGAMA DEL METAL M Y DEL OXIDANTE M^{n+} , RESPECTIVAMENTE

A intensidad de corriente nula, el electrodo indicador adoptará el potencial de equilibrio E_{eq} . Para que el potencial adoptado sea de equilibrio tienen que cumplirse varias circunstancias que afecten a la magnitud de i_{an} (o i_{cat}). estas -- circunstancias están relacionadas con:

- a) Las concentraciones de las especies electroactivas, oxidantes y reductoras, que determinan a su vez el valor del potencial redox de la disolución. Se ha comprobado experimentalmente que hay un límite de dilución por debajo del cual el electrodo deja de adoptar un potencial próximo al potencial de equilibrio, llegando a un "potencial límite" E_L que no se altera en función de ulteriores diluciones del sistema. Este límite se sitúa entre 10^{-5} y 10^{-4} M.
- b) La rapidez o reversibilidad del sistema electroquímico implicado, que será tratada con más detalle a continuación.

II.3.1.2.- Sistemas irreversibles.

Cuando el intercambio de electrones entre el electrodo y la sustancia electroactiva que llega a él por difusión es demasiado lento, mucho más lento que el proceso de difusión, no se establece un equilibrio entre el electrodo y la disolución -- en su superficie, por lo que no es posible aplicar la ecuación de NERNST como en el caso de los sistemas reversibles, siendo -- necesario hacer consideraciones de tipo cinético-electroquímico.

El tratamiento teórico de este tipo de sistemas se sale de los objetivos del presente trabajo, ya que como veremos -- más adelante, es condición indispensable para aplicar el método potenciométrico de RINGBOM-HARJU a la determinación de constantes de formación de complejos, el hecho de que, en las condi---

ciones experimentales de dicha determinación, estemos en presencia de sistemas rápidos o reversibles. Para el estudio detallado de los sistemas irreversibles remitimos a las obras de CHARLOT, BADOZ-LAMBLING y TREMILLON (170), BESSON y GUITTON (171), LINGANE (172) y SANCHEZ BATANERO (173).

Si el sistema electroquímico no es reversible, incluso si las concentraciones de las especies electroactivas son -- elevadas, no se miden potenciales de equilibrio porque al valor en que $i = 0$, los valores de i_{an} y de i_{cat} no son suficientemente grandes para superar a la corriente residual, es decir, para que se cumpla:

$$|i_{res}| \ll |i_{an} \text{ ó } i_{cat}|$$

En estos casos el potencial del electrodo no es función de las concentraciones de las especies electroactivas como prevé la teoría. Así, si el sistema electroquímico no es reversible, el potencial que mide un electrodo a intensidad nula viene determinado únicamente por:

$$i_{res} = 0$$

Como consecuencia de la no reversibilidad del sistema, el potencial carece de estabilidad y de reproducibilidad. Esto se debe a que la corriente residual, determinante del potencial, en estos casos es fluctuante, no solamente de una disolución a otra, sino dentro de una misma disolución, ya que dicha corriente tiene dos orígenes: a) uno faradaico, debido a las impurezas presentes en todas las disoluciones y b) otro capacitivo, procedente de fenómenos parásitos en los electrodos y principalmente

los que derivan del fenómeno de la doble capa iónica.

En la figura 10 se encuentra representada la curva $i-E$ de un sistema irreversible formado por el oxidante Ox y el reductor Red. En la figura 11 se aprecia cómo la menor variación de la corriente residual, lleva consigo una amplia variación del potencial para el que $i = 0$, pasando de E_2 a E_1 .

Estos mismos fenómenos pueden apreciarse cuando se mide el potencial de una disolución que carece de sustancias electroactivas. En este caso un electrodo sumergido en una disolución de este tipo adopta un potencial para el que $i = 0$, aunque es un potencial naturalmente inestable e irreproducible.

Conviene citar, por último, que existe un tipo de potenciales llamados potenciales mixtos, que no son de equilibrio, y que vienen determinados no por los antagonistas (oxidante y reductor) de una pareja redox, sino por el oxidante de un sistema y por el reductor del otro. Estos potenciales, contrariamente a lo que los ocurre a los potenciales límites, pueden ser estables y reproducibles, dependiendo esto último de la posición relativa de las curvas intensidad-potencial sobre el sistema de ejes $i-E$.

Resumiendo, podemos decir que los potenciales mal definidos (inestables e irreproducibles) son propios de los sistemas lentos y de los sistemas cuyas curvas $i-E$ presentan el hábito de los sistemas lentos.

11.3.2.- Curvas $i-E$ teóricas de óxido-reducción de un electrodo metálico en presencia del complejo de sus iones y un exceso de complejante.

En este apartado sólo vamos a ocuparnos de los siste-

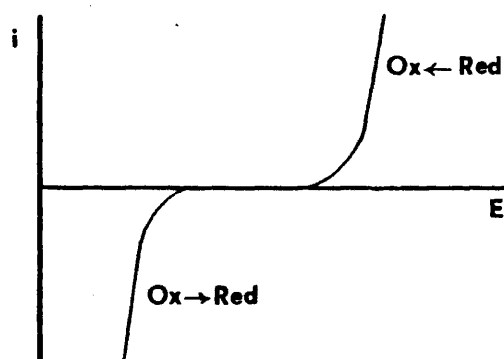


Fig.10-OXIDO-REDUCCION ELECTROQUIMICA DE UNA DISOLUCION FORMADA POR EL SISTEMA IRREVERSIBLE OX/RED

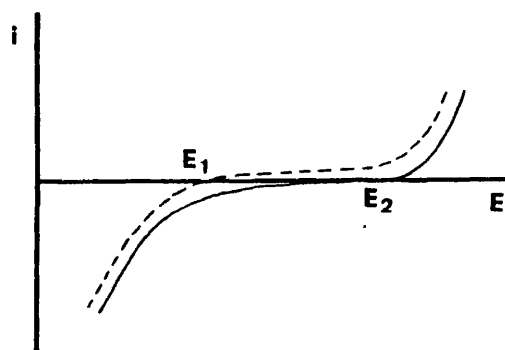


Fig.11-AMPLIACION DE LA ZONA EN QUE

$$i = 0$$

mas reversibles, por las mismas razones que las expuestas en el apartado anterior, teniendo en cuenta que las curvas intensidad-potencial de un sistema irreversible en el que estén presentes en disolución un complejo ML y un exceso de ligando L tienen el hábito de la representada en la figura 12. Dicha curva está trazada utilizando como electrodo de trabajo un electrodo metálico M indicador de la actividad del ion M^{n+} .

II.3.2.1.- Sistemas reversibles.

Supongamos una disolución del catión M^{n+} a la que se añade poco a poco un reactivo complejante L a pH tamponado. Se formará el complejo correspondiente según el equilibrio:

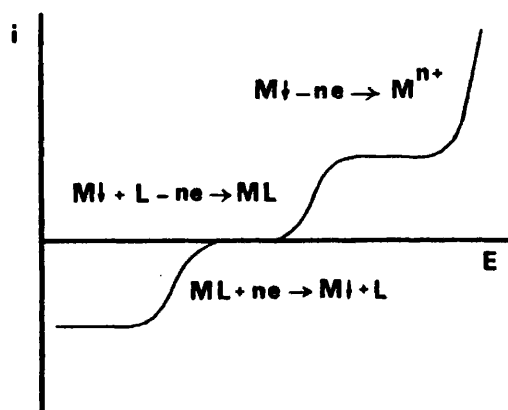


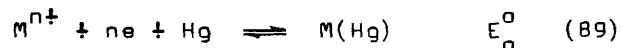
Fig.12 - CURVAS i - E TEORICAS DE UN SISTEMA IRREVERSIBLE COMPUESTO POR UN ELECTRODO METALICO M^+ INDICADOR DE LA ACTIVIDAD DE LOS IONES M^{n+} EN PRESENCIA DE COMPLEJO ML

regido por la constante condicional de disociación de dicho complejo (sólo primaremos en estos razonamientos teóricos el símbolo K , con el fin de no tener que primar todos los términos de la constante, para simplificar la notación):

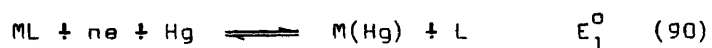
$$K'_{ML} = \frac{[M^{n+}][L]}{[ML]}$$

que suponemos muy pequeña por lo que la formación de dicho complejo, no mediando otras circunstancias, sobre todo de tipo cinético, será instantánea.

Mientras que la fracción de $[L]/$ concentración inicial de catión metálico no sea la óptima para complejar totalmente al catión metálico, existirá en disolución dicho catión metálico libre, obteniéndose, por ello, sobre un electrodo de mercurio una curva $i-E$ de reducción del catión metálico M^{n+} según:



seguida de una segunda onda a potenciales más negativos y correspondiente a la reducción de ML :



y que como es una reacción electroquímica de reducción más difícilmente realizable que la anterior necesitará un potencial de electrodo más negativo, por lo que se puede afirmar que:

$$E_0^0 > E_1^0$$

La corriente de reducción correspondiente a esa segunda onda será proporcional a la concentración del complejo ML en disolución:

$$i_{ML} = n d_{ML} [ML]_s \quad (91)$$

y como puede apreciarse cuanto mayor sea la concentración de -- complejo en disolución mayor será i_{ML} , hasta tal punto que cuando se haya complejoado totalmente M^{n+} , i_{ML} será máxima e i_M será nula, por haber desaparecido M^{n+} de la disolución al añadir la cantidad estequiométrica justa de L para complejarlo totalmente. En este momento únicamente se registrará una curva i-E desarrollada en la zona de potenciales alrededor de E_1^0 .

Si los coeficientes d_M y d_{ML} son del mismo orden de magnitud i_{ML} máxima será igual a i_M máxima.

Si se aplica la ecuación de NERNST a la reacción electroquímica de reducción del complejo ML tendremos:

$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[ML]_{el}}{[M(Hg)]_{el} [L]_{el}} \quad (92)$$

siendo E_1^0 el potencial normal condicional del sistema y teniendo que estar ligado a E^0 , puesto que realmente se trata de la reducción del catión M^{n+} , así como al valor del pK' del complejo ML, ya que el catión está en forma de complejo.

Iguando las expresiones de los potenciales correspondientes a las reacciones electroquímicas (89) y (90) resulta:

$$E_1^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[ML]}{[M(Hg)] [L]} = E^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[M^{n+}]}{[M(Hg)]}$$

y despejando E_1^0 :

$$E_1^0 = E_0^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[M^{n+}][L]}{[ML]} \frac{[M(Hg)]}{[M(Hg)]} = E_0^0 + \frac{0,06}{n} \log K'_{ML}$$

$$E_1^0 = E_0^0 - \frac{0,06}{n} pK'_{ML} \quad (93)$$

Por otra parte, aplicando la ecuación de NERNST a la reacción electroquímica (90) en régimen de electrolisis y sustituyendo las concentraciones de las especies electroactivas en la superficie del electrodo por sus valores deducidos a partir de las ecuaciones correspondientes tendremos:

$$[ML]_{el} = [ML]_s + \frac{i - i_{ML}}{nd_{ML}} = \frac{i - i_{ML}}{nd_{ML}} \quad (94)$$

$$[L]_{el} = [L]_s - \frac{i}{nd_L} \quad (95)$$

$$[M(Hg)]_{el} = [M(Hg)]_s - \frac{i}{nd_{M(Hg)}} = \frac{i}{nd_{M(Hg)}} \quad (96)$$

de donde:

$$E = E_0^0 - \frac{0,06}{n} pK'_{ML} + \frac{0,06}{n} \log \frac{\frac{i - i_{ML}}{nd_{ML}}}{\frac{i}{nd_{M(Hg)}} \left([L]_s - \frac{i}{nd_L} \right)} =$$

$$= E_0^0 - \frac{0,06}{n} pK'_{ML} + \frac{0,06}{n} \log \frac{d_{M(Hg)}}{d_{ML}} + \frac{0,06}{n} \log \frac{i_{ML} - i}{i \left([L]_s - \frac{i}{nd_L} \right)} \quad (97)$$

Cuando se ha añadido L en cantidad suficiente para --
complejar M^{n+} y queda un exceso de reactivo la ecuación ante---

rior se simplifica extraordinariamente.

Efectivamente, cuando la corriente de reducción no -- puede alterar por su pequeño valor, la concentración de L en el electrodo, es decir, cuando:

$$[L]_s \gg \frac{i}{n d_L}$$

puede admitirse que:

$$[L]_s \approx [L]_{el}$$

por lo que la expresión anterior se transforma en:

$$E = E_o^o - \frac{0,06}{n} pK'_{ML} + \frac{0,06}{n} \log \frac{1}{[L]_s} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[ML]_{el}}{[M(Hg)]_{el}}$$

y finalmente:

$$E = E_o^o - \frac{0,06}{n} (pK'_{ML} + \log [L]_s) + \frac{0,06}{n} \log \frac{d_{M(Hg)}}{d_{ML}} + \frac{0,06}{n} \log \frac{i_{ML}^{-i}}{i} \quad (98)$$

ecuación de la curva intensidad-potencial de reducción del complejo ML en presencia de un gran exceso de L. El hábito de la curva $i-E$ es el mismo (curva (4)) que el correspondiente a la curva de reducción del catión libre (curva (1)), como puede --- apreciarse en la figura 13.

El potencial de onda media de la curva de reducción - del complejo en presencia de exceso de ligando L depende de este exceso, como puede apreciarse por la expresión:

$$E'_{1/2} = E^0_0 - \frac{0,06}{n} (pK'_{ML} + \log \gamma_s) + \frac{0,06}{n} \log \frac{d_M(Hg)}{d_{ML}} \quad (99)$$

y la diferencia entre los potenciales de onda media de las curvas (1) y (4) de la figura 13 será:

$$\Delta E_{1/2} = E_{1/2} - E'_{1/2} = -\frac{0,06}{n} (pK'_{ML} + \log \gamma_s) \quad (100)$$

si suponemos que $d_M \simeq d_{ML}$, lo cual puede comprobarse simplemente según la relación entre las intensidades de difusión de ML y de M, es decir:

$$\frac{i_{ML}}{i_M} = \frac{nd_{ML} \gamma_s}{nd_M \gamma_s} = \frac{d_{ML}}{d_M} \quad (101)$$

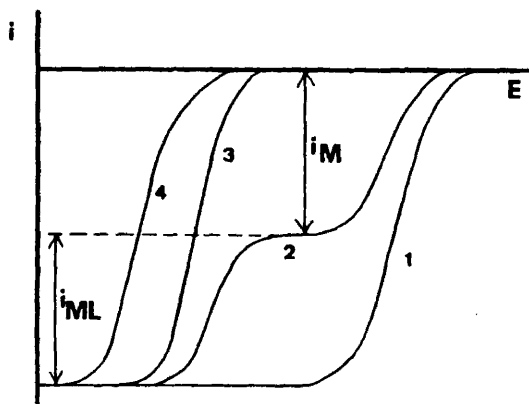


Fig. 13 - CURVAS i - E TEORICAS SOBRE UN ELEC - TRODO DE Hg: 1.-REDUCCION DEL CATION METALICO M^{n+} ; 2.-REDUCCION DEL CATION METALICO M^{n+} Y DE SU COMPLEJO ML ; 3.-REDUCCION DEL COMPLEJO ML ; 4.-REDUCCION DEL COMPLEJO ML EN PRESENCIA DE UN EXCESO DE L

puesto que $\angle^{-ML}_s = \angle^{-M}_s$.

Cuando $\angle^{-L}_s = 1M$, la expresión anterior se simplifica puesto que $\log 1 = 0$, teniendo por tanto:

$$\Delta E_{1/2} = -\frac{0,06}{n} \text{ pK}'_{ML} \quad (102)$$

es decir, el incremento o diferencia de potenciales de onda media entre la onda de reducción del catión M^{n+} y la del complejo en presencia de un exceso de complejante $1M$ está ligado al valor de pK'_{ML} .

Consideremos ahora la oxidación de un electrodo de -- amalgama en presencia de un reactivo del catión metálico M^{n+} , -- cuyo metal forma la amalgama. Se provocará la aparición de una onda cuya altura será proporcional a la concentración de dicho reactivo. Si tratamos únicamente el caso más simple, es decir, aquel en el que el reactivo L puede formar con M^{n+} el complejo ML (caso más corriente entre los quelatos), cuya constante de -- disociación condicional será:

$$K'_{ML} = \frac{\angle^{-M^{n+}}_s \angle^{-L}_s}{\angle^{-ML}_s}$$

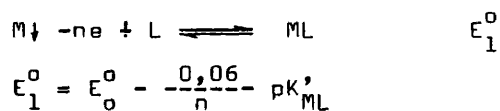
ocurrirá que, al llevarse a cabo la oxidación anódica de la --- amalgama en presencia de L , se producirá la reacción electroquímica:



potencial normal condicional que será función del valor de K'_{ML} , es decir:

$$(E_1^0)'_{HgM} = (E_0^0)' - \frac{0,06}{n} pK'_{ML} \quad (104)$$

Si se tratase de la oxidación de un metal M en presencia del reactivo L de sus iones la reacción electroquímica sería:



obteniéndose una onda con E_1^0 que no tiene porqué tener el mismo valor que $(E_1^0)'_{HgM}$, y cuya altura en los dos casos será proporcional a la concentración del reactivo L, es decir:

$$i_L = nd_L [L^-]_s \quad (105)$$

La ecuación de NERNST, aplicada al equilibrio redox electroquímico será:

$$E = E_1^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[ML^-]_{el}}{[L^-]_{el}} \quad (106)$$

$$[ML^-]_{el} = [ML^-]_s + \frac{i}{nd_{ML}} = \frac{i}{nd_{ML}} \quad \text{si } [ML^-]_s = 0 \quad (107)$$

$$[L^-]_{el} = [L^-]_s - \frac{i}{nd_L} = \frac{i_L - i}{nd_L} \quad (108)$$

por lo que finalmente tendremos:

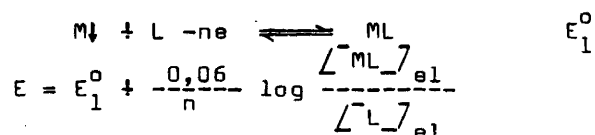
$$\begin{aligned}
 E &= E_1^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[ML]_{el}}{[L]_{el}} = E_1^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{\frac{i}{nd_{ML}}}{\frac{i_L - i}{nd_L}} = \\
 &= E_1^0 - \frac{0,06}{n} pK'_{ML} + \frac{0,06}{n} \log \frac{d_L}{d_{ML}} + \frac{0,06}{n} \log \left(\frac{i}{i_L - i} \right) \quad (109)
 \end{aligned}$$

tratándose de una onda clásica en forma de "s" con un potencial de onda media cuyo valor es aproximadamente igual al valor de E_1^0 , es decir:

$$E_{1/2} = E_1^0 - \frac{0,06}{n} pK'_{ML} + \frac{0,06}{n} \log \frac{d_L}{d_{ML}} \quad (110)$$

y que termina hacia potenciales más oxidantes en una barrera de potencial correspondiente a la oxidación del metal de la amalgama o del metal puro constituyente del electrodo.

Cuando el reactivo L está muy concentrado en disolución se obtienen curvas intensidad-potencial formadas por barreras de potencial regidas por ecuaciones simples que derivan de aplicar la ley de NERNST al equilibrio de oxidación-reducción:



puesto que $[L]_{el} = [L]_s$, se obtiene una ecuación final:

$$E = E_1^0 - \frac{0,06}{n} \log [L]_s - \frac{0,06}{n} \log (nd_{ML}) + \frac{0,06}{n} \log i \quad (111)$$

si tenemos en cuenta las relaciones:

$$\angle^{-ML}_{el} = \angle^{-ML}_s + \frac{i}{nd_{ML}} = \frac{i}{nd_{ML}} \text{ puesto que } \angle^{-ML}_s = 0 \quad (112)$$

$$\angle^{-L}_{el} = \angle^{-L}_s - \frac{i}{nd_L} \simeq \angle^{-L}_s \quad (113)$$

Como puede apreciarse la ecuación (111) es totalmente análoga a la ecuación (84) que representa la curva intensidad--potencial de oxidación del metal M en ausencia de L, únicamente que está desplazada con respecto a ella según una cantidad:

$$-\frac{0,06}{n} \log \angle^{-L}_s \quad \text{y} \quad -\frac{0,06}{n} pK'_{ML}$$

Si medimos el potencial a una intensidad constante en ambas curvas y comparamos dichos potenciales veremos que la diferencia entre ellos será:

$$\begin{aligned} \Delta E_{(i=cte)} &= E_1 - E_2 = (E_0^o + \frac{0,06}{n} \log \frac{1}{nd_M} + \frac{0,06}{n} \log i) - \\ &-(E_1^o + \frac{0,06}{n} \log \frac{1}{nd_{ML}} - \frac{0,06}{n} \log \angle^{-L}_s + \frac{0,06}{n} \log i) = \\ &= -\frac{0,06}{n} pK'_{ML} + \frac{0,06}{n} \log \angle^{-L}_s \end{aligned} \quad (114)$$

y como vemos ligada a la concentración del reactivo libre en di solución y a la estabilidad del complejo.

Además podemos apreciar que ΔE es análogo a $\Delta E_{1/2}$ correspondiente a la reducción de M^{n+} y ML estudiadas anteriormente.

Las curvas i - E de oxidación teóricas estudiadas en es te apartado se encuentran representadas en la figura 14.

Para el estudio detallado de las curvas intensidad-po

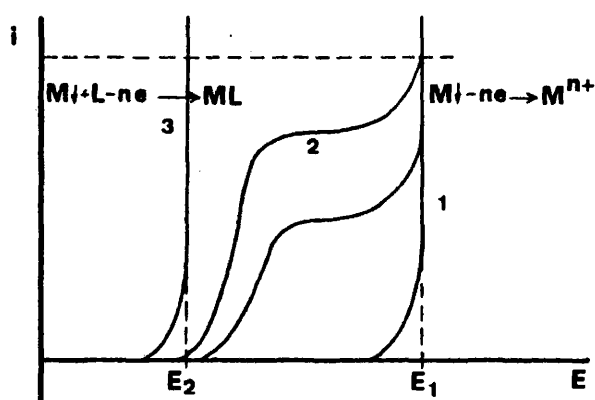


Fig. 14- 1.- CURVA i - E DE OXIDACION DE M EN AUSENCIA DE L ; 2.- CURVA i - E DE OXIDACION DE M EN PRESENCIA DE L ; 3.- CURVA i - E DE OXIDACION DE M EN PRESENCIA DE UN GRAN EXCESO DE L

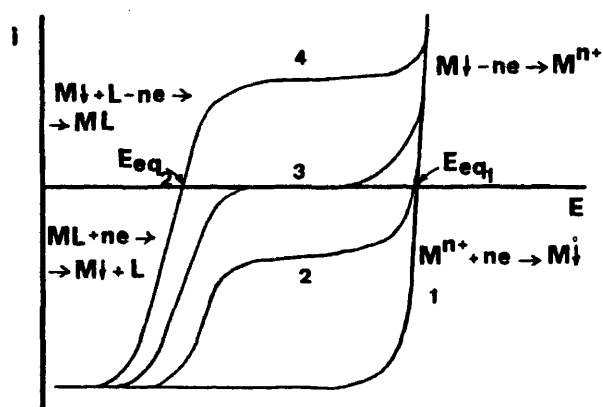


Fig. 15- CURVAS i - E TEORICAS DE OXIDO-REDUCCION DE UN ELECTRODO METALICO 1.- EN PRESENCIA DE IONES M^{n+} Y EN AUSENCIA DE L ; 2.- EN PRESENCIA DE M^{n+} Y ML ; 3.- EN PRESENCIA UNICAMENTE DE ML ; 4.- EN PRESENCIA DE ML Y DE UN EXCESO DE L

tencial de óxido-reducción de sistemas en los que el catión forme con el ligando L diferentes tipos de complejos de estequiometría más complicadas remitimos a las obras de CHARLOT, BADOZ-LAMBLING y TREMILLON (170) y SANCHEZ BATANERO (173)

Resumiendo: cuando tenemos un sistema reversible formado por un catión metálico M^{n+} y un ligando L que forman un complejo ML, las curvas intensidad-potencial de óxido-reducción teóricas sobre un electrodo metálico indicador de la actividad de los iones M^{n+} , tienen el hábito de las representadas en la figura 15.

Como puede apreciarse, tanto en el caso de la existencia de iones M^{n+} libres, como cuando hay un exceso de complejante, las reacciones catódicas tienen lugar a los mismos potenciales que las anódicas, es decir, los potenciales a intensidad nula son de equilibrio, como es característico de los sistemas electroquímicos rápidos o reversibles.

El potencial de equilibrio E_{eq_1} vendrá determinado por:

$$E_{eq_1} = E_0^o + \frac{0,06}{n} \log [M^{n+}]_s \quad (115)$$

mientras que cuando hay exceso de complejante, el potencial E_{eq_2} vendrá expresado por:

$$E_{eq_2} = E_1^o + \frac{0,06}{n} \log \frac{[ML]_s}{[L]_s} \quad (116)$$

donde:

$$E_1^o = E_0^o - \frac{0,06}{n} pK'_{ML}$$

II.3.3.- Condiciones de aplicabilidad de los electrodos metálicos a la determinación potenciométrica de constantes de formación de complejos.

Como ya fue comentado en el apartado (II.2), el método potenciométrico utilizado por nosotros para la determinación de constantes de estabilidad de complejos es el ideado por RINGBOM y HARJU, el cual se basa en la realización conjunta de medidas de pH y de pM. Estas medidas de la actividad del catión que forma el complejo a estudiar (método potenciométrico directo), o bien del catión indicador (cuando se emplea el método potenciométrico indirecto), se llevan a cabo por medio de los valores experimentales del potencial redox que adopta un electrodo (electrodo indicador) sumergido en una disolución que contiene las concentraciones adecuadas en cada caso de catión metálico M y de complejante L (o bien de N, M y L en el método indirecto). La relación existente entre el potencial medido con ese electrodo y la actividad del ion metálico se ha establecido previamente mediante un calibrado de dicho electrodo, midiendo el potencial que adopta en disoluciones que, a la misma temperatura y con igual fuerza iónica, contienen concentraciones variables del catión estudiado. Naturalmente todo este proceso es realizable siempre y cuando el potencial obtenido con dicho electrodo, para una disolución con una concentración fija conocida del ion metálico, sea estable y reproducible. Como se ha visto en el apartado anterior, este tipo de potenciales (como es lógico las potenciometrías se efectúan a una intensidad de corriente nula) son potenciales de equilibrio, con lo cual, se establece la primera condición para poder aplicar un electrodo al método potenciométrico de RINGBOM-HARJU, y que consiste en -

que el sistema formado por el electrodo indicador utilizado (independientemente del tipo que sea) y el ion metálico cuya actividad (o concentración) se desea conocer debe ser rápido (o reversible). Si esto sucede, la relación $E_{\text{medido}} = f(pM)$ puede establecerse fácilmente, según la ecuación de NERNST aplicada a ese sistema electroquímico.

Una vez cumplida la primera condición, es necesario (ver apartados II.2.1. y II.2.2.) llevar a cabo series de medidas conjuntas de potencial y de pH en disoluciones que contienen los reactivos componentes del sistema (M, N, L, A, etc.) en unas relaciones de concentraciones molares iniciales determinadas, que dependen de la estequiometría de los complejos que se deseen estudiar. A partir de esas medidas, transformando el potencial en valores de pM mediante la relación establecida por el calibrado anterior, y mediante un tratamiento matemático y gráfico adecuado, es posible calcular las constantes de formación de los complejos implicados en dicho sistema. Como dijimos anteriormente, si las medidas de potencial a intensidad nula constituyen la base del método de determinación es preciso que tales medidas sean estables y reproducibles, o lo que es lo mismo, que los potenciales sean de equilibrio. Por consiguiente, puede decirse que la segunda condición consiste en que, en las condiciones experimentales que se empleen para determinar las constantes de estabilidad de los distintos complejos que puedan formarse, los potenciales que se miden con el electrodo indicador tienen que ser potenciales de equilibrio, esto es, que el sistema formado ha de ser reversible.

Estas son, en síntesis, las dos condiciones más importantes para la aplicabilidad de los electrodos a este método potenciométrico. Como puede apreciarse, ambas son condiciones de

tipo electroquímico que pueden evaluarse llevando a cabo un estudio adecuado de curvas intensidad-potencial para los diferentes sistemas susceptibles de ser estudiados. Como es lógico, todos aquellos medios experimentales de que dispone la Química -- Electroanalítica para hacer que un sistema suministre ondas reversibles, en sistemas que de otro modo no lo serían (169), lo cual no sólo depende del sistema en sí, sino del dispositivo experimental empleado para provocar la difusión estacionaria, contribuye a extender las posibilidades de aplicación de ciertos electrodos.

Naturalmente, además de estas dos condiciones, que en la práctica son las más restrictivas por la gran cantidad de -- sistemas irreversibles y poco reversibles existentes, hay también condiciones de aplicabilidad que dependen de la propia naturaleza del electrodo, tales como su facilidad de ser oxidados por el oxígeno atmosférico, la constancia de su superficie, la posibilidad de reaccionar químicamente con los componentes de la disolución donde está sumergido, etc., que restringen la utilización de cierto tipo de electrodos para este método potenciométrico elaborado por RINGBOM y HARJU.

1

III.- PARTE EXPERIMENTAL.

III.1.- Montajes experimentales empleados.

III.1.1.- Montaje potenciométrico.

Todos los valores experimentales del potencial redox del par M^{n+}/M^0 , o bien $M^{n+}, Hg/M(Hg)$, de las disoluciones problema con las que hemos trabajado han sido medidos con un milivoltímetro pH-METER E510 de precisión de la casa METROHM HERISAU (SUIZA), mientras que las lecturas del pH se han llevado a cabo con un pH-metro digital pHM 62 STANDARD pH-METER RADIOMETER (COPENHAGEN), siendo calibrado para todos los casos estudiados, mediante soluciones amortiguadoras en las distintas zonas de trabajo (se han utilizado tampones de pH 4,01, 7,00 y 9,15 todos ellos a 25°C de la casa RADIOMETER (COPENHAGEN)).

Los electrodos empleados para obtener estas medidas han sido:

- a) Como electrodo de referencia para todas las medidas hemos -- utilizado un electrodo de calomelanos saturado INGOLD modelo -- 1 0303 3024, situado en un compartimento separado de la célula de medidas, y que contenía una disolución de KNO_3 0,10 M. Esta separación se ha efectuado con el fin de evitar la difusión de los iones cloruro del electrodo de referencia hacia la solución problema, lo que daría lugar a precipitaciones en caso de trabajar con iones tales como Ag^+ , Hg_2^{2+} o Pb^{2+} , o bien a posibles interferencias en las reacciones de formación de complejos que se estudien, debido a procesos secundarios e incontrolados de formación de especies complejas no deseadas en las que entraran a formar parte dichos iones cloruro.
- b) Como electrodos indicadores de la actividad de los iones metálicos estudiados se han empleado un electrodo de gota colgan-

te de mercurio metálico en el caso de los complejos de Hg(II) , y electrodos de amalgama líquida M(Hg) , cuya preparación se detalla en el apartado (III.1.2.), utilizándose como depósito de dichas amalgamas, y como electrodo propiamente dicho, un electrodo de gotas de KEMULA E 410 de la casa METROHM dotado de divisiones micrométricas útiles para controlar el tamaño de la gota que se pone en contacto con la disolución (factor éste decisivo a la hora de trazar las curvas i - E de los sistemas estudiados con el electrodo indicador del catión metálico que se trate en cada caso particular).

c) Como electrodo indicador de la actividad de los iones hidrógeno, es decir del pH, se ha utilizado un electrodo de vidrio RADIOMETER (COPENHAGEN) tipo 6 202 C, midiéndose frente a un electrodo de referencia de calomelanos saturado de la misma naturaleza del mencionado en el párrafo a).

La célula de medidas consiste en una célula para procesos electroquímicos de doble pared modelo EA 876-20 METROHM, verificándose las uniones entre esta célula y los distintos compartimentos separados empleados mediante puentes salinos de KNO_3 (o NaNO_3 en caso de tener ClO_4^- en el medio) saturado y agar-agar como soporte. Para preparar estos puentes se pesa aproximadamente un gramo de agar-agar y 6 gr. de KNO_3 que se añaden a unos 40 ml de agua destilada. Se calienta suavemente hasta la obtención de una masa homogénea viscosa, pero bastante fluida. Sin dejar de enfriar se llenan los separadores de compartimentos que constituyen los puentes de unión salina. La aspiración en este caso conviene que sea suave, para evitar la formación de burbujas de aire en las extremidades del puente. Dejar enfriar posteriormente, hasta la solidificación total del gel (174).

La temperatura de las disoluciones ha sido medida mediante un termómetro situado en la célula de medidas y su valor ha sido controlado (a $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ para los complejos de Cu(II) y $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ para todos los demás casos) por un termostato de circulación de agua ULTRA-THERMOSTAT N GEBRÜDER HAAKE-BERLIN.

El volumen inicial de todas las disoluciones estudiadas ha sido fijado en 50 ml. La fuerza iónica inicial de todas las soluciones ha sido de 0,10 M, para lo cual se prepararon todas las soluciones tanto problemas como de calibrado en un medio 0,1 M de KNO_3 . Como reactivos valorantes se han utilizado KOH 0,1 M y HNO_3 0,1 M. Durante las valoraciones, la fuerza iónica puede aumentar hasta 0,12 M, pero esta variación no tiene consecuencias apreciables en el valor de la actividad del catión a medir, por lo que no la tomaremos en consideración. De cualquier modo, en cada caso concreto estudiado se señalarán las condiciones experimentales empleadas en la determinación.

Todas las soluciones estudiadas se han sometido inicialmente al paso de una corriente de nitrógeno puro durante 15 minutos, con el fin de eliminar el oxígeno disuelto en ellas, el cual podría oxidar químicamente a la gota de la amalgama que estuviera sumergida en la disolución. Durante la realización de todas las medidas se ha mantenido la célula en atmósfera inerte de nitrógeno.

Los reactivos valorantes fueron añadidos con una microbureta de 5 ml PROTON. Las disoluciones de los cationes metálicos han sido preparadas a partir de sus correspondientes nitratos de la casa MERCK de calidad p.a. y titulados de forma conveniente. Todos los demás reactivos utilizados han sido de calidad analítica.

Es necesario resaltar el hecho de que cada medida in-

dividual del potencial ha sido efectuada con una gota distinta de la empleada en la anterior y posterior medida, es decir, cada medida se realiza con una gota nueva de amalgama (o de mercurio en su caso), lo que equivale a decir que se hace con un ---electrodo nuevo. Además, la lectura del potencial correcto es ---aquella que se lleva a cabo en los primeros segundos de la vida de la gota, que es cuando el potencial es perfectamente estable y no se ve afectado por procesos de oxidación incontrolada de ---la amalgama, oxidación que empieza a producirse cuando la gota lleva algún tiempo sumergida. El tiempo en que el potencial de la disolución permanece fijo y estable es, en todos los casos, superior a 10 segundos y por lo tanto suficiente como para efectuar medidas precisas.

III.1.2.- Montaje culombimétrico.

Hemos preparado las amalgamas de todos los elementos que se han estudiado, por medio de una deposición culombimétrica. Para ello nos hemos valido de un culombímetro modelo 831 de la casa AMEL. La electrodeposición ha sido efectuada en una célula electrolítica que contenía en todos los casos una solución 0,10 M del catión cuyo metal se desea amalgamar (en el caso del Bi^{3+} la disolución a electrolizar es 0,10 M en complejo BiI_4^- ---formada por la mezcla adecuada de KI y BiNO_3). En esta disolu---ción se sumerge un recipiente en forma de J (figura 16) que con---tiene una cantidad de Hg metálico tetradestilado pesada exacta---mente. Como contacto eléctrico hemos empleado un hilo de cobre electrolítico previamente amalgamado con una sal mercuríca, con el fin de que no modifique la cantidad de mercurio contenida en el recipiente de J, y que introducimos por la rama más larga de

este recipiente. Como ánodo hemos utilizado un electrodo de platino cilíndrico (0,5 cm de largo y 0,5 mm de diámetro) unido a un compartimento separado que contiene una disolución de KNO_3 - 0,10 M, estando unido este compartimento con la célula electrolítica por medio de un puente salino de KNO_3 saturado y agar-agar.

La solución se somete al paso de una corriente de nitrógeno puro durante 15 minutos, antes de proceder a la electrodeposición, con el fin de eliminar el oxígeno disuelto, manteniéndose la célula durante todo el proceso coulombimétrico bajo burbujeo de nitrógeno puro, con lo que se consigue una atmósfera relativamente inerte al mismo tiempo que una fuerte agitación. Utilizamos también agitación magnética constante e ininterrumpida. En esquema, el montaje definitivo es el representado en la figura 17.

La concentración óptima de metal en la amalgama depende, en cada caso, de la solubilidad de cada uno de ellos en el mercurio, por lo que vendrá indicada en cada caso particular en el apartado correspondiente. Como la cantidad de mercurio metálico está perfectamente determinada por pesada, mediante un sencillo cálculo podemos, aplicando la ley de FARADAY, saber, conociendo la intensidad de corriente que pasa en cada caso (en todas nuestras experiencias esa intensidad ha sido de $500 \mu\text{A}$), el tiempo (en segundos) necesario para llevar a cabo el proceso electrolítico.

Una vez efectuada la deposición coulombimétrica, se agita mecánicamente la amalgama obtenida con el fin de asegurar su homogeneización, procediéndose a su trasvase por inyección al electrodo de KEMULA donde permanece cerrada herméticamente y por tanto libre de procesos de oxidación. Dicho trasvase se rea

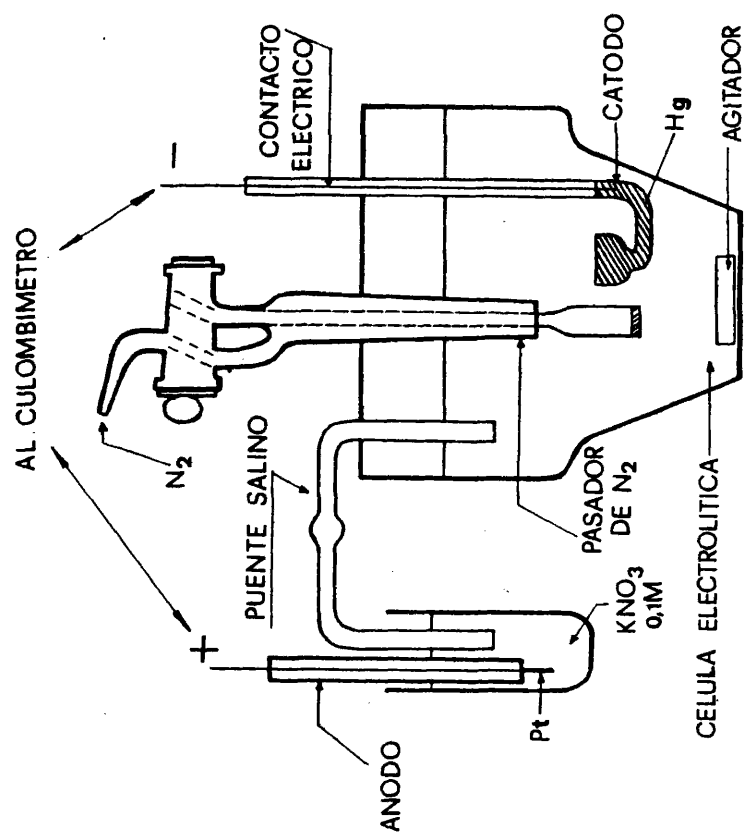


Fig.17.- Montaje culombimetrico

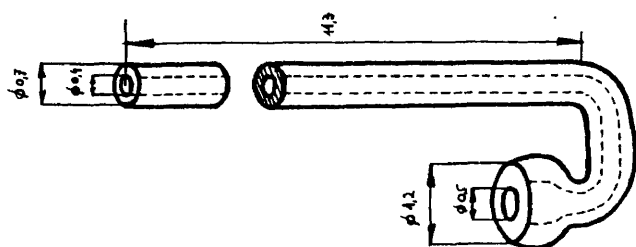


Fig.16.- Recipiente en forma de J

liza tomando la amalgama fabricada del fondo del recipiente en forma de J, con una jeringuilla, de manera que se despreja la parte de dicha amalgama que ha estado en contacto con el aire, y que por tanto es susceptible de haber sido oxidada. Con esto el electrodo de trabajo queda preparado y listo para utilizarse como electrodo indicador de la actividad del ion M^{n+} en solución, de que se trate en cada caso.

III.1.3.- Montaje voltamperométrico.

El trazado experimental de las curvas intensidad-potencial de los diferentes sistemas electroquímicos empleados se ha llevado a cabo mediante un montaje potencioestático clásico de tres electrodos.

Se ha utilizado para el registro automático de dichas curvas un potencioestado AMEL 551, una unidad adaptadora AMEL Mod. 560 INTERFACE, un generador de funciones AMEL Mod. 566 y un registrador xy acoplado HEWLETT-PACKARD 7035B.

En todos los casos se ha utilizado como electrodo de trabajo un electrodo de gotas de KEMULA E 410 METROHM que contenía en cada caso, bien la amalgama, de concentración conocida, del metal cuyo catión estaba presente en la disolución a estudiar, o bien el mercurio metálico tetradestilado para el caso particular de que se trabajara con soluciones de catión mercuríco.

Como electrodo auxiliar se ha empleado en cualquiera de los casos un electrodo cilíndrico de platino, sumergido directamente en la solución problema. La construcción del mismo se ha llevado a cabo a partir de un hilo de dicho metal de 0,5 mm de diámetro, que era troceado en porciones de 1 cm aproxima-

damente. Cada una de estas fracciones era convenientemente embutida dentro de una varilla de vidrio que se cerraba a la llama. La longitud del microelectrodo sólido conseguido solía oscilar entre 4 y 6 mm. La unión del otro extremo con el hilo conductor de cobre se efectúa mediante su soldadura con aleación WOOD, para lo cual se introducía aproximadamente un gramo de dicha aleación en la varilla y se calentaba al mechero hasta conseguir su fusión (P.F. = 65°C). Se introduce posteriormente un cable de cobre, presionando contra el fondo de la varilla, hasta que la aleación solidificaba de nuevo. Análogos resultados pueden conseguirse realizando la soldadura con estaño metálico.

El electrodo de referencia fue en todos los casos un electrodo de calomelanos saturado INGOLD modelo 1 0303 3024, -- situado en un compartimento separado de la célula de medidas, -- que contiene KNO_3 0,10 M, unido a ésta mediante un puente salino de KNO_3 saturado y agar-agar cuya construcción se ha especificado anteriormente.

El régimen estacionario exigido para el trazado de -- las curvas $i=f(E)$ se consiguió con una agitación mecánica rigurosamente constante, con ayuda de un agitador electromagnético AGIMATIC.

La solución a electrolizar se ponía en una célula de electrolisis METROHM EA 875-20, ocupando siempre un volumen final de 50 ml.

El oxígeno disuelto puede ser reducido sobre un electrodo de Hg o de M(Hg) , y su presencia podría dificultar el estudio de los fenómenos catódicos, por lo que la solución de trabajo se somete a un burbujeo de nitrógeno puro durante 15 minutos, con objeto de eliminar la mayor cantidad posible, manteniéndola posteriormente bajo atmósfera inerte de nitrógeno.

Las condiciones experimentales de trazado de las curvas i - E , como son: potencial base, velocidad de barrido y sensibilidad, se detallarán en cada caso particular estudiado.

Las curvas experimentales recogidas en esta Memoria - no presentan las oscilaciones debidas a la utilización de agitación electromagnética, con el fin de aumentar la nitidez de las mismas.

III.2.- Determinación de constantes de formación de complejos de Hg(II).

El ion Hg(II) posee una fuerte tendencia a formar complejos, siendo sus números de coordinación característicos dos, lineal y cuatro, tetraédrico. La coordinación octaédrica es poco frecuente y también se conocen algunos complejos que pueden ser pentacoordinados. En general, los enlaces mercurio-ligando poseen un alto grado de carácter covalente, particularmente en los complejos bicoordinados. Los complejos más estables son los que contienen halógeno, carbono, nitrógeno, fósforo y azufre como átomos ligantes.

En el caso de los halógenos, se conocen las especies $[\text{HgX}]^+$, HgX_2 , $[\text{HgX}_3]^-$ y $[\text{HgX}_4]^{2-}$. El cianuro mercuríco es soluble en exceso de CN^- formando el ion tetraédrico $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, el tiocianato $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ es similar (175).

A pesar de la gran tendencia a la formación de compuestos amonobásicos, el Hg(II) forma complejos con numerosas aminas, encontrándose que la afinidad del Hg(II) hacia los ligandos nitrogenados supera a la que poseen los elementos de transición.

Como ya se ha comentado en la parte teórica de la presente Memoria, el electrodo de mercurio (ya sea un electrodo de gotas, de gota colgante, o bien de una amalgama de un soporte tal como oro o plata) ha sido extensísimamente utilizado desde los comienzos de la Química Electroanalítica, constituyendo el electrodo de gotas la base de una técnica tan importante como es la Polarografía. La gran cantidad de aplicaciones del electrodo de mercurio queda reflejada en el enorme número de artículos existentes en la bibliografía donde se emplea dicho electrodo.

do.

III.2.1.- Curvas i-E del electrodo de gotas de mercurio en presencia de iones Hg(II) , iones complejos, y en presencia de exceso de complejante.

Como ya se discutió en la parte teórica, es necesario comprobar, antes de pasar a su utilización como electrodo indicador de la actividad del ion mercuríico, que el electrodo que vamos a emplear responde de un modo reversible a la actividad de los iones Hg(II) en disolución. Además, y como en este capítulo se van a estudiar complejos del tipo Hg(II) -ácidos aminopolicarboxílicos, será preciso contrastar la respuesta del electrodo de gotas de mercurio en soluciones que contengan especies complejantes de este tipo.

Para ello hemos trazado las curvas intensidad-potencial de una solución, desoxigenada previamente, que contenía inicialmente Hg(II) $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ a un $\text{pH} = 4,8$ tamponado con AcOH/AcO^- 1 M (curva 1). Como se aprecia en la figura 18, obtenemos una onda en reducción, proporcional a la $[\text{Hg(II)}]$ en solución, --- aproximadamente a $0,37 \text{ v}$ que representa una respuesta del electrodo perfectamente reversible, o lo que es lo mismo, con este electrodo se miden potenciales de equilibrio. A esta misma disolución se añade AEDT $0,100 \text{ M}$ hasta que tengamos una solución -- formada por Hg(II) $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y HgAEDT^{2-} $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (recuérdese que el pH está siempre tamponado al valor $4,8$). La curva i-E de este sistema (curva 2) nos muestra cómo la onda anterior se ha desdoblado en dos ondas, una correspondiente a la reducción de ion mercuríico no complejoado a Hg^0 , y cuya altura ha disminuido la mitad con respecto a la primitiva, (como es obvio, cuando --

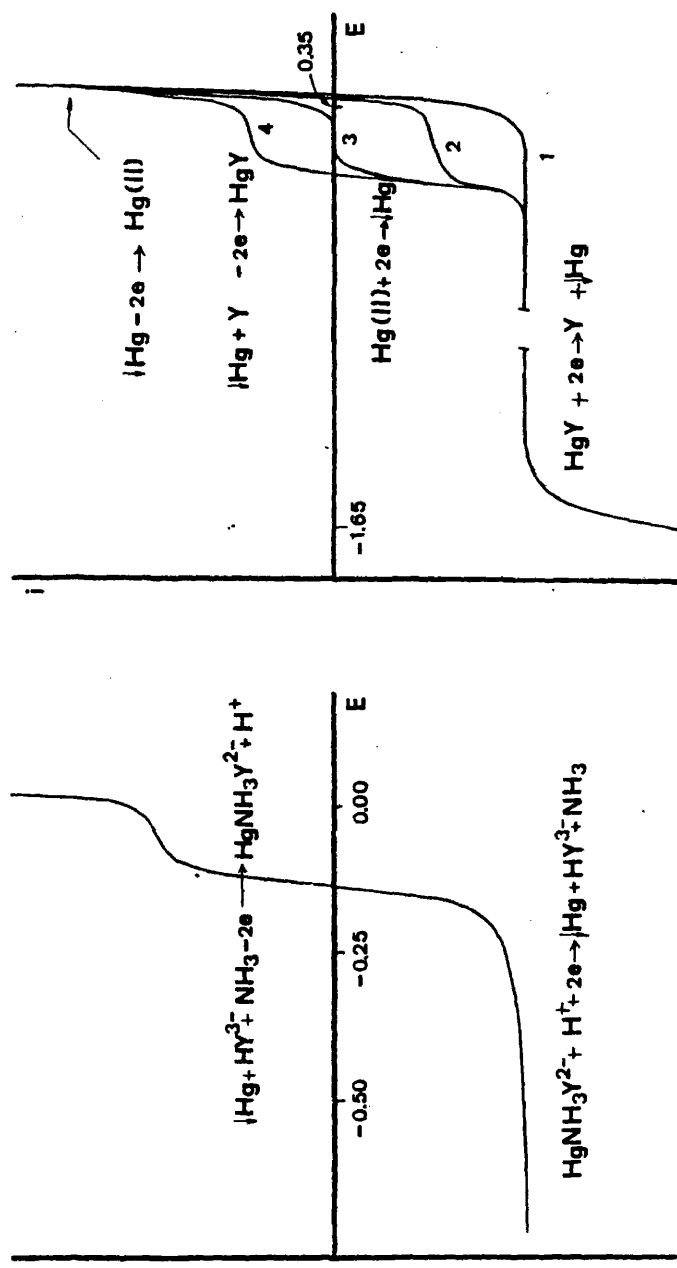


Fig.18.-Curvas i - E sobre un electrodo de gota colgante de mercurio a $\text{pH} = 4,8$ (AcOH/AcO^-); $S = 20 \mu\text{A}$; $v = 10 \text{ mV/s}$; $E_b = -1,65 \text{ V}$; (1) Hg(II) $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; (2) HgY^{2-} $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; Hg(II) $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; (3) HgY^{2-} $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; (4) HgY^{2-} $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y Y^{2-} $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Fig.19.-Curva i - E sobre un electrodo de gota colgante de mercurio de una solución conteniendo Hg(II) $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y AEDT $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ a $\text{pH} = 9,7$ ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$); $S = 20 \mu\text{A}$; $v = 20 \text{ mV/s}$; $E_b = -0,25 \text{ V}$.

nos referimos al ion mercúrico no complejoado, quiere indicarse aquél que no está complejoado por el AEDT, sin considerar los -- complejos formados por el catión metálico con la base del tam-- pón utilizado), y otra, con un potencial de semionda de aproximadamente 0,20 v, que corresponde a la reacción:

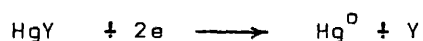


siendo, por tanto, su altura proporcional a la concentración de complexonato de mercurio en disolución, que es la especie que -- difunde hacia el electrodo. Puede apreciarse que el potencial -- que se obtiene a $i = 0$ es de equilibrio, como se deduce del hábito de la curva.

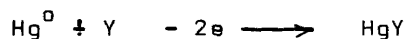
A continuación añadimos más AEDT 0,100 M de modo que obtengamos finalmente una disolución de $\text{HgY}^{2-} 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ (curva 3). Del hábito de esta curva podemos deducir que, como es lógico, -- ha desaparecido la onda que correspondía al ion mercúrico no -- complejoado por el AEDT, apareciendo sólo una onda corres-- pondiente a la reducción del complexonato de mercurio y que co-- mo se aprecia tiene una altura (despreciando la dilución) idéntica a la onda obtenida en la curva 1 (la concentración de --- Hg(II) libre que da lugar a la curva 1 es igual a la del HgY^{2-} que da lugar a la curva 3). También puede observarse que el potencial a intensidad nula no adopta ahora un valor único y re-- producible, es decir, tenemos un potencial mixto, como teórica-- mente sabíamos que debía suceder, ya que no tenemos en solución las dos especies de un par rédox.

En estas tres curvas ya comentadas y en la zona de in-- tensidades positivas obtenemos, como era de esperar, la barrera de oxidación del electrodo.

Si se añade ahora un exceso de AEDT de forma a obtener finalmente una disolución de HgY^{2-} $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y Y $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, registraremos la curva intensidad-potencial número 4. En ella vemos que sigue apareciendo en reducción la onda correspondiente a la reacción:



cuya altura (despreciando la dilución) permanece invariable. -- Ahora bien, en oxidación ha aparecido una onda que corresponde a la reacción:



y que, como podemos deducir del hábito de la misma, se produce al mismo potencial al cual se reduce el complexonato de mercurio, esto es, hemos obtenido un sistema rédox reversible, y por consiguiente, los potenciales medidos a intensidad nula en soluciones de este tipo (con exceso de complexona) con el electrodo de gotas de mercurio metálico serán de equilibrio.

Las condiciones experimentales de trazado de todas estas curvas intensidad-potencial han sido: potencial base, $E_0 = -1,65 \text{ v}$; velocidad de barrido, $v = 10 \text{ mV/s}$; sensibilidad, $S = 20 \mu\text{A}$.

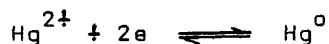
En la figura 19 se representa la curva $i-E$ registrada para el sistema formado por una disolución que contiene Hg(II) $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y AEDT $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, en medio tampón $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ de $\text{pH} = 9,7$. Como puede apreciarse, se obtiene una onda en reducción correspondiente a la reducción del complexonato de mercurio formado en ese medio, que se produce al mismo potencial al que aparece una

onda de oxidación del electrodo de mercurio en presencia de exceso de complejante AEDT, lo que demuestra la reversibilidad -- del sistema estudiado. Este potencial es más negativo que el correspondiente a la misma reacción electroquímica en un medio -- AcOH/AcO^- .

De este estudio voltamperométrico puede concluirse, -- por tanto, que dicho electrodo es perfectamente utilizable como electrodo indicador de la actividad del ion mercuríco en disolu-- ción, y que, por otra parte, puede emplearse en la determina-- ción potenciométrica de constantes de estabilidad de complejos del tipo Hg(II) -complexona, ya que proporciona potenciales de -- equilibrio con este tipo de sistemas y, por tanto, será utiliza-- ble para el desarrollo del método de RINGBOM-HARJU.

III.2.2.- Calibrado del electrodo de gotas de mercurio.

El equilibrio de transferencia electrónica que nos -- ocupará será:



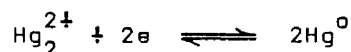
cuyo potencial de equilibrio vendrá dado por la ecuación de --- NERNST:

$$E = E_0^0 + \frac{-0,059}{2} \log [\text{Hg}^{2+}]$$

Según el diagrama potencial-pH de los sistemas $\text{Hg(II)}/\text{Hg(I)}/\text{Hg}^0$, suministrado por G. CHARLOT (176), observamos que -- el hidróxido mercuríco, HgO , precipita en medio no complejante a $\text{pH} \approx 2,4$ para concentraciones 10^{-2}M , por lo que para medir el

potencial de las disoluciones de Hg^{2+} deberíamos operar en un medio muy ácido, donde esta precipitación no tiene lugar. Ahora bien, en este medio existen simultáneamente las tres especies - Hg^0 , Hg_2^{2+} y Hg^{2+} , ocurriendo, además, la dismutación del Hg(I) en Hg(II) y Hg^0 , por lo que la concentración real de Hg^{2+} en la disolución problema sería muy difícil de conocer en las anteriores circunstancias.

Para obviar las anteriores dificultades, es necesario realizar en dos etapas el calibrado del electrodo de gotas de mercurio empleado. En la primera se mide el potencial de disoluciones de ion mercurioso a distintas concentraciones del mismo, con el electrodo de gotas de mercurio metálico, es decir se estudia el sistema redox:



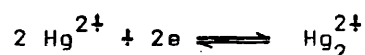
al que corresponderá una ecuación de NERNST:

$$\begin{aligned} E &= E_1^0 + \frac{-RT}{2F} \cdot 2,303 \log [\text{Hg}_2^{2+}] = \\ &= E_1^0 + m_1 \cdot \log [\text{Hg}_2^{2+}] \end{aligned} \quad (117)$$

A partir de la representación gráfica de los potenciales medidos, frente a los cologarismos de las concentraciones de ion mercurioso ($E = E_1^0 - m_1 \cdot \text{pHg}_2^{2+}$) obtendremos una recta de la cual podremos deducir los valores de E_1^0 (ordenada en el origen de dicha recta) y de $m = (-\frac{RT}{2F} \cdot 2,303)$ (pendiente de la recta).

La segunda etapa consiste en medir el potencial de las disoluciones que contengan simultáneamente los iones mercurio-

rioso y mercúrico. Al tener ya en disolución las dos especies - de un par rédox, podremos utilizar ahora para medir su poten- cial un electrodo inatacable, que en nuestro caso será un elec- trodo cilíndrico de platino (0,5 cm de largo y 0,5 mm de diáme- tro), cuya fabricación se detalla en el apartado (III.1.3.). El par óxido-reductor que tratamos ahora es, por tanto:



al que corresponderá una ecuación de NERNST:

$$\begin{aligned} E &= E_2^0 + \frac{RT}{2F} \cdot 2,303 \log \left(\frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \right) = \\ &= E_2^0 + m_2 \cdot \log \left(\frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} \right) \end{aligned} \quad (118)$$

Como anteriormente se indicó, representando los valo- res experimentales del potencial de la disolución frente al lo- garitmo de la relación $[\text{Hg}^{2+}]^2/[\text{Hg}_2^{2+}]$ se obtendrá una recta de calibrado de la cual podremos extraer los valores de los pa- rámetros buscados (E_2^0 y $\frac{RT}{2F} \cdot 2,303$) (ordenada en el origen y -- pendiente (-m) de la recta respectivamente).

Sumando miembro a miembro las ecuaciones (117) y --- (118) tendremos:

$$E = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} + \frac{RT}{2F} \cdot 2,303 \log [\text{Hg}^{2+}]$$

Comparando esta igualdad con la ecuación de NERNST co- rrespondiente al par $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$, que es el que queremos estudiar, y que se expresa como:

$$E = E_o^o + \frac{RT}{2F} \cdot 2,303 \log [Hg^{2+}]$$

tendremos que:

$$E_o^o = \frac{E_1^o + E_2^o}{2}$$

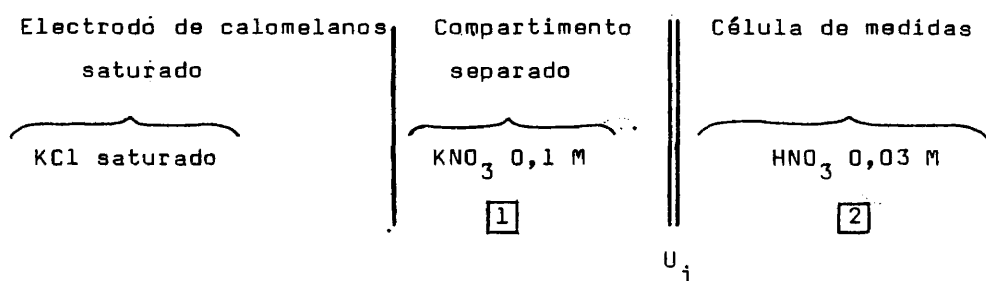
y que la pendiente de la recta $E = f(\log [Hg^{2+}])$ será:

$$pte = \frac{RT}{2F} \cdot 2,303$$

Sabiendo E_o^o conoceremos la pendiente de la recta $E = E_o^o - m \text{ pHg}^{2+}$, es decir:

$$m = \frac{E_o^o - E}{\text{pHg}}$$

de aquí, para un pHg determinado se tiene el E correspondiente y de ahí m. Es decir, a partir de las dos rectas de calibrado anteriormente mencionadas, podremos, con suma facilidad, obtener los parámetros de la ecuación de NERNST del par redox que a nosotros nos interesa, cuya imposibilidad de obtenerlos directamente ya hemos visto con anterioridad. Dichas rectas de calibrado han sido trazadas gracias a las medidas de potencial de disoluciones cuyo pH estaba fijado a 1,50. En estas condiciones se crea un potencial de unión líquida debido a la unión aquí esquematizada:



Este potencial de unión U_j tiene que ser añadido a los valores del potencial normal E_1^0 y E_2^0 obtenidos de las rectas de calibrado, y se calcula mediante la fórmula simplificada de HENDERSON (177), de expresión:

$$U_{j(2,1)} = -\frac{RT}{F} \frac{C_1(\lambda_K - \lambda_{NO_3}) - C_2(\lambda_H - \lambda_{NO_3})}{C_1(\lambda_K + \lambda_{NO_3}) - C_2(\lambda_H + \lambda_{NO_3})} \ln\left(\frac{\lambda_K + \lambda_{NO_3}}{\lambda_H + \lambda_{NO_3}} \cdot \frac{C_1}{C_2}\right)$$

donde λ_i representa la conductividad equivalente límite del ion i en $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ y C_1 y C_2 las concentraciones respectivas de KNO_3 y HNO_3 .

Aplicando la anterior expresión a nuestro problema, en el cual:

$$C_1 = 0,10\text{M} ; C_2 = 0,03\text{M} ; \lambda_H = 350 ; \lambda_K = 74,5 ; \lambda_{NO_3} = 70,6$$

obtenemos un potencial de unión líquida de:

$$U_{j(2,1)} = 15 \text{ mV}$$

Para calcular E_1^0 y la pendiente de la ecuación (117) procedemos, con ayuda del electrodo de gotas de mercurio metálico, a medir los potenciales de las siguientes disoluciones de -

nitrate mercurioso, mantenidas todas, como ya dijimos, a un pH de 1,50 y a una fuerza iónica 0,1 M: $2 \cdot 10^{-2}$ M, 10^{-2} M, $8 \cdot 10^{-3}$ M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, $2 \cdot 10^{-3}$ M, 10^{-3} M, $5 \cdot 10^{-4}$ M, 10^{-4} M, $5 \cdot 10^{-5}$ M.

Representando los valores del potencial obtenidos -- frente a $\text{pHg}_2^{2+} = -\log [\text{Hg}_2^{2+}]$ se obtiene la gráfica 20. La ordenada en el origen y la pendiente tienen los siguientes valores:

$$E_1^0 = 551,5 \pm 1,5 \text{ mV}$$

$$m_1 = -29,5 \pm 0,5 \text{ mV}$$

Teniendo en cuenta el potencial de unión líquida calculado más arriba se tiene para E_1^0 :

$$E_1^0 = 551,5 + 15 = 566,5 \text{ mV}$$

De un modo análogo, para calcular E_2^0 y la pendiente -- de la ecuación (118) se miden los potenciales de las siguientes disoluciones de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$: $5 \cdot 10^{-5}$ M, 10^{-4} M, $5 \cdot 10^{-4}$ M, 10^{-3} M, ---- $2 \cdot 10^{-3}$ M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, y 10^{-2} M, todas ellas en presencia de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ de concentración 10^{-3} M.

Representando los valores experimentales del potencial frente a $\log ([\text{Hg}_2^{2+}]^2 / [\text{Hg}_2^{2+}])$, donde $[\text{Hg}_2^{2+}]$ es variable y $[\text{Hg}_2^{2+}]$ es constante e igual a 10^{-3} M, se obtiene la recta de calibrado representada en la gráfica 21. La ordenada en el origen y la pendiente resultan:

$$E_2^0 = 640,5 \pm 1,5 \text{ mV}$$

$$m_2 = -29,5 \pm 0,5 \text{ mV}$$

Como antes, teniendo en cuenta el potencial de unión, tendremos finalmente para E_2^0 :

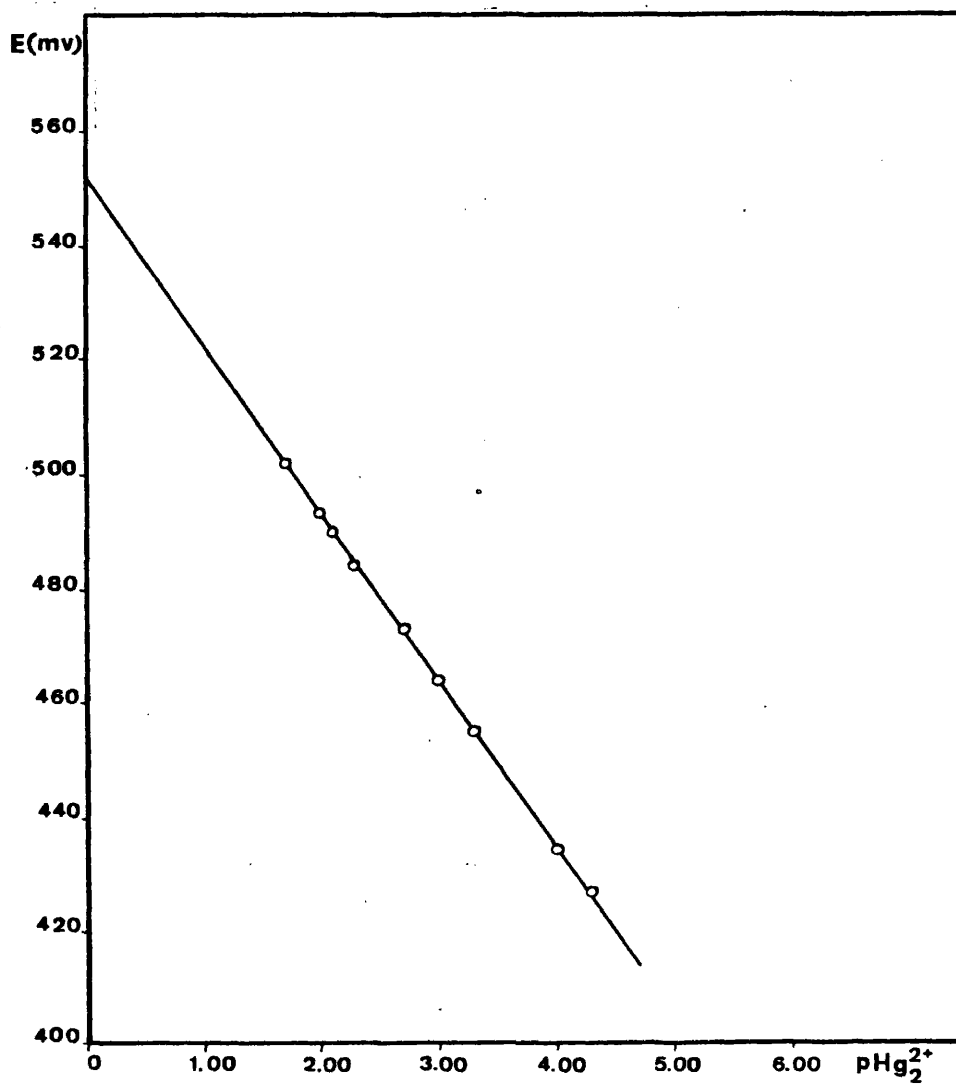


Fig.20.-Calibrado del electrodo de gota colgante de mercurio.

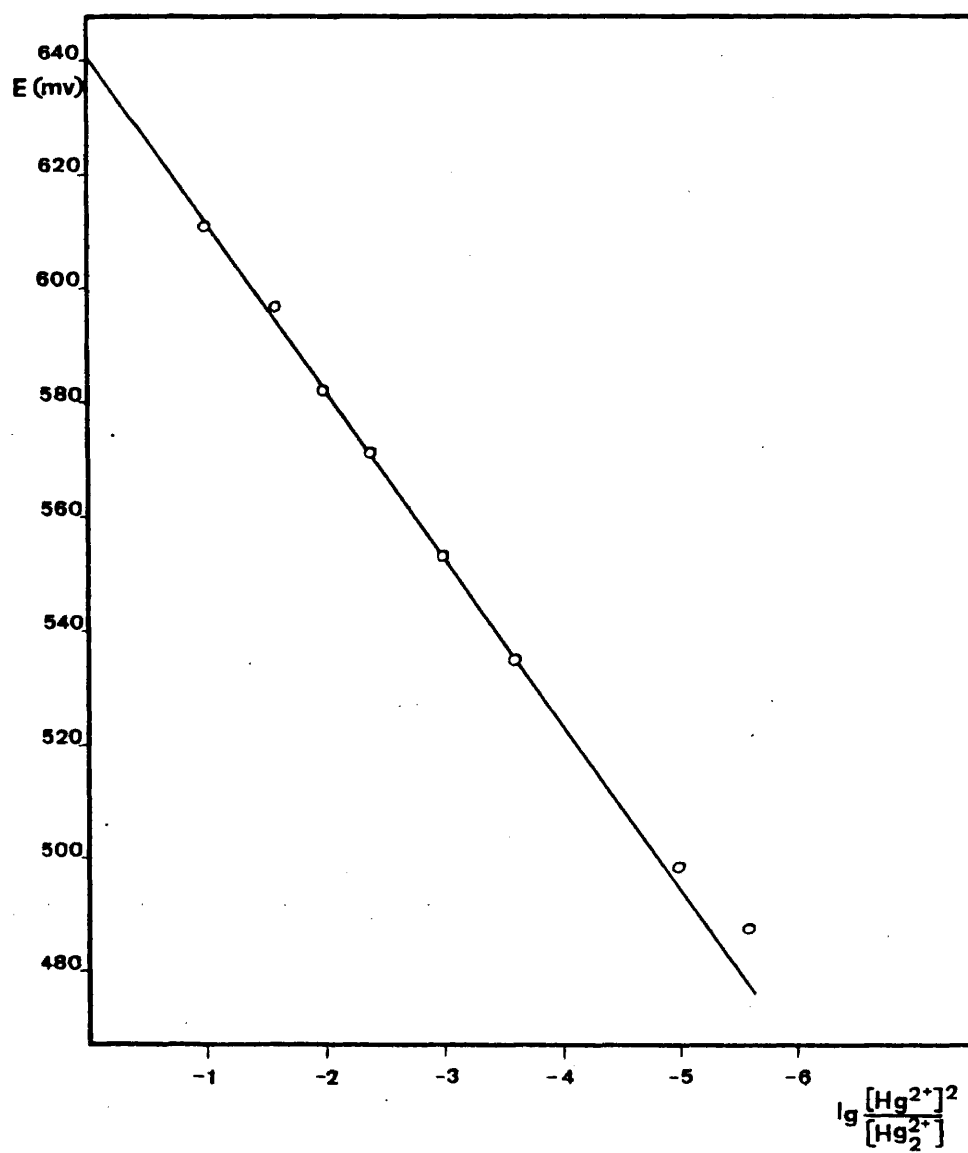


Fig.21.-Calibrado del electrodo de gota colgante de mercurio.

$$E_2^0 = 640,5 + 15 = 655,5 \text{ mV}$$

Por lo tanto, como habíamos visto:

$$E_0^0 = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} = \frac{655,5 + 566,5}{2} = 611 \text{ mV}$$

de donde la relación entre los potenciales que se miden durante la valoración de las soluciones problema y la actividad del ion mercúrico en disolución vendrá dada por:

$$\text{pHg} = \frac{611 - E}{29,5}$$

III.2.3.- Complejos binarios Hg(II)-ácidos aminopolicarboxílicos.

Todos los reactivos complejantes que se han utilizado en este capítulo pertenecen al grupo de los ácidos aminopolicarboxílicos. Este tipo de reactivos constituye un capítulo fundamental en el estudio de ligandos polidentados (son aquellos grupos o moléculas capaces de unirse a un átomo central utilizando dos o más de dos posiciones de coordinación) debido a la gran importancia de los complejos a los que dan lugar con la mayoría de los cationes. Estos, como su mismo nombre indica, presentan en su molécula grupos amino más o menos saturados a los que van unidos grupos ácidos carboxílicos, es decir, son agentes quelatantes multidentados cuyos átomos donadores son tanto oxígeno como nitrógeno. Basándose en condiciones esencialmente estructurales, SCHWARZENBACH ha demostrado cuál es la causa por la que el ácido etilendiaminotetraacético (AEDT) forma complejos extraordinariamente estables. El mismo autor indica que las posi-

bilidades de sintetizar agentes complejantes más poderosos son limitadas. Si bien es cierto que muchos complejos metálicos del ácido 1,2-diaminociclohexanotetraacético (ADCT) tienen constantes de estabilidad ligeramente superiores que las de los complejos formados por AEDT, no lo es menos que este hecho apenas puede sugerir ningún nuevo tipo de agentes quelatantes. La introducción de átomos de oxígeno en la cadena entre los átomos de nitrógeno del AEDT puede originar nuevos centros de coordinación, pero el oxígeno etéreo es sólo débilmente básico, por lo que -- únicamente puede conseguirse un ligero poder de complejamiento adicional. Existen interesantes posibilidades de aumentar la estabilidad de los complejos de derivados del AEDT mediante la introducción de grupos metilimina y átomos de azufre en la cadena (178). Estos agentes complejantes forman compuestos de elevada estabilidad con metales del grupo B. También puede aumentarse -- el número de centros de coordinación mediante la introducción -- de grupos aminocarboxílicos adicionales. Como ejemplo de agente complejante octadentado puede mencionarse el ácido dietiltriainopentaacético (ADTP). El ADTP forma con algunos metales complejos que son más estables que los correspondientes complejos con AEDT. Las diferencias de estabilidad son, sin embargo, pequeñas, y la introducción de nuevos grupos ácidos determina que sólo -- pueda sacarse partido del aumento de estabilidad en soluciones alcalinas.

De este tipo de ligandos se han escogido, para proceder al estudio de los complejos formados con el ion $Hg(II)$, el ácido etilendiamino-N,N',N'-tetraacético (AEDT), el ácido --- 1,2-propilendiamino-N,N',N'-tetraacético (APDT), el ácido --- trans-1,2-Diamino-ciclohexan-N,N',N'-tetraacético (ADCT), el ácido N²-(2-Hidroxietil)etilendiamino-N,N',N'-triacético (AHEDT)

y el ácido nitrilotriacético (ANT).

Con todos estos compuestos sólo se han detectado complejos binarios de estequiometría 1:1, por lo que, a priori, podemos excluir toda posibilidad de reacciones parásitas del tipo $\text{Hg(II)} + n\text{L} \rightleftharpoons \text{HgL}_n$.

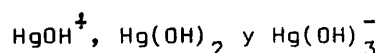
Todos los reactivos complejantes utilizados en este capítulo han sido suministrados por las casas MERCK, BDH y SCHUCHARDT MÜNCHEN, y sus disoluciones han sido tituladas mediante alcalimetrías y con detección instrumental del punto de equivalencia mediante curvas potenciométricas.

La notable acidez del catión mercuríco hace que sea necesario considerar el coeficiente α de la reacción colateral de dicho ion metálico con los iones OH^- ($\alpha_{\text{Hg(OH)}}$), lo que implica que no es posible identificar $[\text{M}]$ con $[\text{M}]$ en este caso, sino que habrá que reemplazar $[\text{Hg}^{2+}]$ por:

$$[\text{Hg}^{2+}] = [\text{Hg}^{2+}] \cdot \alpha_{\text{Hg(OH)}}$$

en todas las fórmulas donde intervenga este término. Es preciso evaluar, pues, el coeficiente $\alpha_{\text{Hg(OH)}}$.

Los complejos hidroxilados de mercurio (II) son los siguientes:



y por tanto:

$$\alpha_{\text{Hg(OH)}} = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} = 1 + \frac{[\text{HgOH}^+]}{[\text{Hg}^{2+}]} + \frac{[\text{Hg(OH)}_2]}{[\text{Hg}^{2+}]} + \frac{[\text{Hg(OH)}_3^-]}{[\text{Hg}^{2+}]}$$

A fuerza iónica $\mu = 0,1 \text{ M}$ y a 25°C las constantes de -

formación aparentes de todos estos complejos son (167):

$$\frac{[\text{HgOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Hg}^{2+}]} = 10^{-3,60}$$

$$\frac{[\text{Hg(OH)}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{Hg}^{2+}]} = 10^{-6,10}$$

$$\frac{[\text{Hg(OH)}_3][\text{H}^+]^3}{[\text{Hg}^{2+}]} = 10^{-20,75}$$

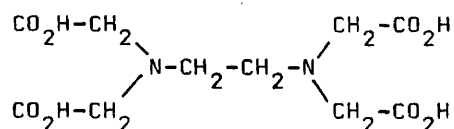
y por tanto los valores de $\alpha_{\text{Hg(OH)}}$ para los diferentes valores de pH serán:

$$\alpha_{\text{Hg(OH)}} = 1 + \frac{10^{-3,60}}{[\text{H}^+]} + \frac{10^{-6,10}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{10^{-20,75}}{[\text{H}^+]^3}$$

Las disoluciones con las que hemos trabajado estaban termostatzadas a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ con la ayuda de un termostato de circulación de agua del tipo mencionado en el apartado (III.1.1.). La fuerza iónica de todas las disoluciones se ha fijado a 0,1M con KNO_3 , siendo todas las demás características experimentales las ya detalladas en el capítulo (III.1.1.).

III.2.3.1.- Complejos Hg(II)-Acido Etilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético (AEDT).

El ácido aminopolicarboxílico más universalmente empleado en cualquier tipo de valoración complexométrica es el ácido etilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético (AEDT), cuya fórmula se puede escribir así (178):



El anión del AEDT posee seis átomos que formando anillos quelatos pentagonales pueden servir de átomos ligantes para un catión metálico; el ion Y^{4-} , como abreviadamente se representa dicho anión, posee dos nitrógenos básicos y cuatro grupos carboxilato. La capacidad de un grupo $-\text{COO}^-$ de servir como ligando para un catión metálico puede juzgarse por el comportamiento del ion acetato (123). Los complejos acetato evidentemente no constituyen asociaciones estables, sin embargo las forman con casi todos los cationes metálicos de carga múltiple. Debido a que esta tendencia general para la formación de complejos se incrementa todavía más por el efecto quelato, como ocurre con el anión Y^{4-} , es de suponer, por tanto, que el mismo constituya un agente complejante fuerte, de escasa selectividad, que reacciona prácticamente con cualquier catión metálico. El AEDT forma, de hecho, complejos incluso con los cationes de las tierras raras, alcalinotérreos y en pequeña proporción, además, con el litio y el sodio.

Los valores de los cologarismos de las constantes de disociación sucesivas de los complejos protonados HY^{3-} , H_2Y^{2-} , H_3Y^- y H_4Y son respectivamente (a 25°C y $\mu=0,1\text{M}$) (153):

10,34; 6,24; 2,75; 2,07

y por tanto los valores de $\alpha_{\text{AEDT(H)}}$ se obtendrán mediante la expresión:

$$\alpha_{\text{AEDT(H)}} = 1 + 10^{10,34} [\text{H}^+] + 10^{16,58} [\text{H}^+]^2 + 10^{19,33} [\text{H}^+]^3 + 10^{21,40} [\text{H}^+]^4 \quad (119)$$

Asimismo, como ya se ha comentado anteriormente, en el caso del AEDT son sólo de interés los complejos 1:1 --- (tan sólo se ha observado formación de complejos 1:2 para cationes de valencia IV (123)), por lo que, teniendo en cuenta la solubilidad del ligando, la relación molar de concentraciones iniciales escogida para este caso ha sido de:

$$\frac{C_{\text{Hg}^{2+}}}{C_{\text{AEDT}}} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} = \frac{1}{2}$$

Es interesante señalar aquí que, precisamente por la total ausencia de complejos diferentes de los de estequiometría 1:1, podría haberse utilizado una relación de concentraciones iniciales diferente a la empleada, en el sentido de poner un mayor exceso de ligando. Esto sólo nos repercutiría en que, en ese caso, tendríamos que calcular el valor del sumando $\log \left(\frac{[\text{HgAEDT}]}{[\text{AEDT}]} \right)$ y añadirsele al sumatorio $\left\{ \text{pHg} + \log \alpha_{\text{AEDT(H)}} \right\}$, pero el valor del logaritmo de la constante de formación del complejo estudiado sería idéntico al determinado con la relación molar de concentraciones iniciales de 1/2 empleada en estas experiencias.

Con ayuda del electrodo de gotas colgantes de mercurio se mide el potencial que va adoptando sucesivamente cuando la solución se titula con KOH 0,1M, a lo largo de todo el rango de pH estudiado, con lo que, haciendo uso de la relación entre el potencial medido y el pHg, obtenida en el apartado (III.2.2.)

mediante el calibrado de ese mismo electrodo de mercurio, pueden calcularse los valores tabulados en la cuarta columna de la tabla II.

En la gráfica 22 se han representado los puntos experimentales:

$$\sum_{1:1} = \text{pHg} + \log \alpha_{\text{AEDT(H)}} + \log \left(\frac{[\text{HgAEDT}']}{[\text{AEDT}']} \right)$$

en función del pH. Los valores de $\log \alpha_{\text{AEDT(H)}}$, que se han calculado para todos los pH medidos a partir de la ecuación (119), se encuentran recogidos, para cada valor del pH, en la quinta columna de la tabla II.

Puede observarse, en la representación, que aparecen dos ramas ascendentes, una a pH ácidos y otra a valores de pH básicos, que demuestran la existencia de complejos ternarios -- del tipo HgAEDTH_i y HgAEDT(OH)_j respectivamente. Se observa también que la parte de la curva comprendida entre ambas ramas no es completamente paralela al eje de abscisas, como en teoría debiera de ocurrir, reproduciéndose el hábito obtenido cuantas veces se realizaron las medidas de pH y de potencial y los cálculos pertinentes, lo que prueba que la causa de esta anomalía no es fortuita, sino que se debe a un fenómeno perfectamente reproducible. De cualquier modo, este hábito no se debe a un fenómeno de cinética lenta, pues se ha verificado que los potenciales de este sistema no se modificaban durante un periodo de 24 horas. Tampoco puede atribuirse a un comienzo de la precipitación del hidróxido mercúrico o a la formación competitiva de un complejo entre el catión mercúrico y un ion del electrolito diferente (167).

De cualquier manera, este hábito irregular no repre--

TABLA II

Determinación de las constantes de los complejos mono nucleares mercurio (II)-AEDT (ácido etilendiamino-N,N',N'-treacético) por medidas de potencial y de pH.
(50 ml de solución donde $C_{Hg} = 5 \cdot 10^{-3} M$, $C_{AEDT} = 10^{-2} M$, $\mu = 0,1 M$ con $-KNO_3$, $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH 0,1M (ml)	pH	E(mV)	pHg	$\log \alpha_{Y(H)}$	$\log \frac{[Y^{2-}](HgY)^+]}{[Y^{2-}]}$	$\Sigma_{1:1}$
0,00	2,10	325	9,69	13,36	0,00	23,06
4,38	2,41	310	10,20	12,38	"	22,58
7,46	2,71	295	10,71	11,53	"	22,24
9,52	3,02	280	11,22	10,74	"	21,96
10,80	3,30	265	11,73	10,09	"	21,82
11,39	3,50	255	12,07	9,65	"	21,72
12,02	3,86	235	12,75	8,89	"	21,64
12,22	4,04	225	13,09	8,52	"	21,61
12,40	4,28	212	13,52	8,04	"	21,56
12,54	4,50	199	13,97	7,59	"	21,56
12,66	4,78	183	14,51	7,04	"	21,55
12,80	5,00	170	14,95	6,60	"	21,55
13,00	5,25	156	15,42	6,12	"	21,54
13,21	5,47	144	15,83	5,71	"	21,54
13,56	5,71	132	16,24	5,27	"	21,51
14,00	5,99	120	16,65	4,79	"	21,44
14,41	6,24	109	17,02	4,40	"	21,42
14,82	6,50	100	17,32	4,03	"	21,35
15,12	6,74	91	17,63	3,72	"	21,35
15,38	7,05	81	17,97	3,35	"	21,32
15,50	7,27	75	18,17	3,11	"	21,28
15,64	7,53	68	18,41	2,83	"	21,24
15,80	7,82	60	18,68	2,53	"	21,21
15,94	8,02	54	18,98	2,33	"	21,21
16,13	8,26	47	19,12	2,08	"	21,20
16,42	8,47	40	19,36	1,87	"	21,23
16,80	8,71	31	19,66	1,64	"	21,30
17,50	9,02	19	20,07	1,34	"	21,41
18,00	9,21	11	20,34	1,16	"	21,50
18,84	9,52	-4	20,95	0,88	"	21,73
19,41	9,71	-13	21,15	0,72	"	21,87
20,37	10,02	-27	21,63	0,49	"	22,12
20,97	10,21	-35	21,90	0,37	"	22,27
21,86	10,49	-45	22,24	0,23	"	22,47
22,54	10,70	-53	22,51	0,16	"	22,67
23,70	11,00	-63	22,85	0,09	"	22,94
25,00	11,21	-69	23,05	0,05	"	23,10

Y = AEDT

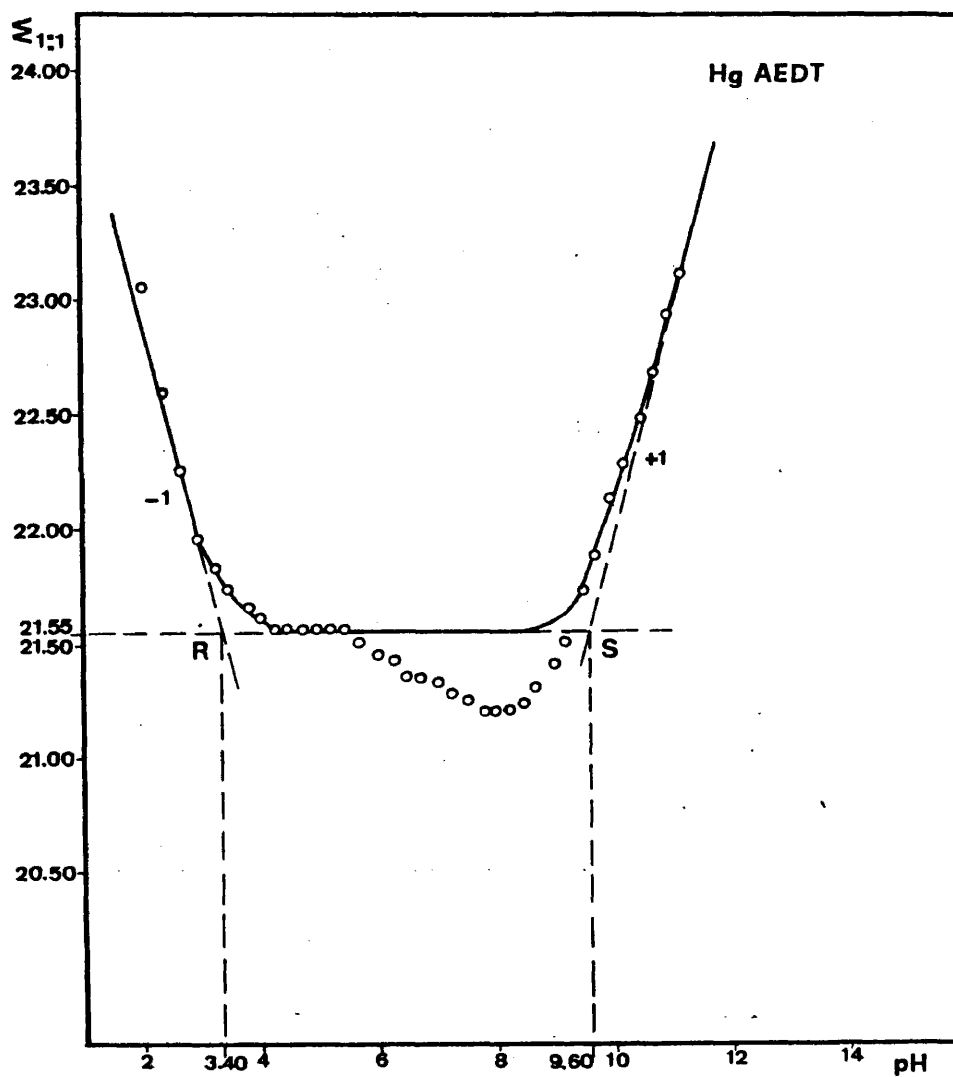


Fig.22.-Determinación de constantes de estabilidad de complejos Hg(II)-AEDT mediante medidas de potencial y pH.

senta ninguna dificultad insalvable a la hora de calcular la -- constante de estabilidad del complejo, pues el tramo horizontal es lo suficientemente grande como para obtener un valor preciso de la misma. Este hecho volverá a considerarse en el apartado -- de discusión de resultados.

En resumen, en el estado actual de nuestros conoci--- mientos y apoyados por las referencias bibliográficas que sobre determinaciones de este tipo y con este método se disponen, tomaremos, pues, como valor de $\log K_{\text{HgAEDT}}^{\text{Hg,AEDT}}$ la ordenada del co--- mienzo del tramo paralelo al eje de abscisas, el cual resulta -- ser en este caso de:

$$\log K_{\text{HgAEDT}}^{\text{Hg,AEDT}} = 21,55$$

Como se discutió en los principios teóricos, la abci--- sa del punto de intersección de la tangente a la curva de pen--- diente (-1) con la recta paralela al eje de abscisas, de ordena--- da 21,55, es igual al $\log K_{\text{HgAEDTH}}^{\text{HgAEDT,H}}$:

$$\log K_{\text{HgAEDTH}}^{\text{HgAEDT,H}} = 3,40$$

La abscisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (+1) con la paralela al eje de abscisas, -- de ordenada 21,55, corresponderá al $\log K_{\text{HgAEDTOH}}^{\text{HgAEDT,-H}}$:

$$\log K_{\text{HgAEDTOH}}^{\text{HgAEDT,-H}} = -9,55$$

Se ha procedido, a continuación, a efectuar un estu--- dio estadístico de cinco determinaciones de esta constante de -- estabilidad del complejo Hg(II)-AEDT, utilizando en cada oca---

si6n las mismas concentraciones iniciales y, como es l6gico, --
id6nticas condiciones experimentales. Los resultados obtenidos
han sido los siguientes:

Serie n2	$\log K_{\text{HgAEDT}}^{\text{Hg,AEDT}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot S_m$
1	21,55				
2	21,57				
3	21,48	21,55	0,059	0,027	$21,55 \pm 0,07$
4	21,50				
5	21,63				

con un valor del par6metro t de STUDENT de 2,776 (95% de con---
fianza).

En vista de la precisi6n obtenida, deducimos que la -
segunda cifra decimal del valor del logaritmo de la constante -
es imprecisa. Este hecho puede resaltarse escribiendo el segun-
do decimal en un car6cter m6s peque1o que las otras cifras. Co-
mo la precisi6n de las constantes de los complejos 6cidos y b6-
sicos asociados al complejo principal nunca puede ser mayor que
la de 6ste, los valores de los logaritmos de las constantes de
formaci6n de los complejos del tipo HgAEDTH_i 6 $\text{HgAEDT}(\text{OH})_j$ pue-
den ser escritos de manera an6loga.

Seg6n estos valores, es posible calcular matem6tica--
mente la curva de ecuaci6n:

$$\text{pHg} + \log \alpha_{\text{AEDT}(\text{H})} + \log \left(\frac{[\text{HgAEDT}]'}{[\text{AEDT}]} \right)$$

en funci6n del pH, mediante la relaci6n:

$$\sum_{1:1} = 21,55 + \log(1 + 10^{3,40} [\text{H}] + 10^{-9,55} [\text{H}]^{-1}) = f(\text{pH})$$

Por último se ha calculado la energía libre de GIBBS de formación del complejo a la temperatura de 25°C, mediante la expresión:

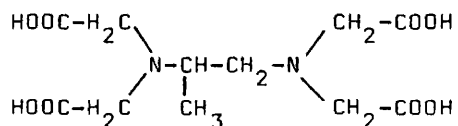
$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K$$

resultando un valor de:

$$\Delta G^{\circ} = - 123 \text{ KJ/mol}$$

III.2.3.2.- Complejos Hg(II)-Acido 1,2-propilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético (APDT).

El APDT (ácido 1,2-propilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético) es un agente quelatante de características semejantes al AEDT, con la diferencia de que posee un átomo de carbono asimétrico enlazado a un grupo metilo:



Como vemos, el anión del APDT posee, al igual que el anión del AEDT, seis átomos que, formando anillos quelatos pentagonales, pueden servir de átomos ligantes para un catión metálico. El grupo metilo enlazado al carbono asimétrico le confiere una fuerza ácida ligeramente inferior a la que corresponde al AEDT, como puede deducirse de la comparación de sus constantes de protonación con las del AEDT (179).

La capacidad complejante del APDT es del orden de la

que presenta el AEDT y en algunos casos mayor, como se ha demostrado mediante estudios espectrofotométricos y curvas de valoración potenciométricas y conductimétricas del ácido con disoluciones de hidróxidos alcalinoterreos (180), pudiendo establecerse de un modo general que las constantes de formación de los complejos formados por el APDT y cationes metálicos son aproximadamente un orden de magnitud mayor que las constantes de los complejos metálicos del AEDT (178).

Los valores de los cologarismos de las constantes de disociación sucesivas del APDT son (181):

$$2,60; 3,03; 6,20; 10,84$$

calculándose, por tanto, los valores de $\alpha_{\text{APDT(H)}}$ a partir de la expresión:

$$\alpha_{\text{APDT(H)}} = 1 + 10^{10,84} [\text{H}^+] + 10^{17,04} [\text{H}^+]^2 + 10^{20,07} [\text{H}^+]^3 + 10^{22,67} [\text{H}^+]^4 \quad (120)$$

En este caso, exactamente igual al AEDT, solamente se ha puesto de manifiesto la existencia de complejos de estequiometría 1:1.

La relación molar de concentraciones iniciales que se ha elegido ahora es:

$$\frac{C_{\text{Hg}^{2+}}}{C_{\text{APDT}}} = \frac{10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} = \frac{1}{2}$$

De modo idéntico a como ya hemos visto, valorando, bien con HNO_3 0,1 M o bien con KOH 0,1 M, esta disolución obten

dremos, para distintos pH, diferentes valores del potencial redox de la solución, utilizando el electrodo de gotas de mercurio metálico como electrodo indicador. Con ellos podemos completar la tabla III. Los valores del logaritmo del coeficiente $\alpha_{APDT(H)}$ se han calculado a partir de la ecuación (120).

Representando la suma:

$$\sum_{1:1} = \text{pHg} + \log \alpha_{APDT(H)} + \log \left(\frac{[^{-}(\text{HgAPDT})']}{[^{-}APDT']} \right)$$

en función del pH se obtiene la gráfica 23, resultando un hábito análogo al que presentaba el sistema HgAEDT, si bien la presencia de una irregular disposición de los puntos experimentales entre las ramas ácida y básica es ostensiblemente menor en este caso hasta hacerse casi imperceptible.

La ordenada de la recta paralela al eje de abscisas -- que viene definida por un valor constante del sumatorio $\sum_{1:1}$ -- corresponde al logaritmo de la constante de formación del complejo Hg(II)-APDT:

$$\log K_{\text{HgAPDT}}^{\text{Hg,APDT}} = 22,56$$

La abcisa del punto de intersección de la recta formada por los puntos experimentales de pendiente (-1) con la recta paralela al eje de abscisas, de ordenada 22,56, corresponderá a $\log K_{\text{HgAPDT,H}}^{\text{HgAPDT,H}}$:

$$\log K_{\text{HgAPDT,H}}^{\text{HgAPDT,H}} = 3,60$$

Asimismo, la abcisa del punto de corte de la recta horizontal de ordenada 22,56 con la recta de pendiente (+1), que

TABLA III

Determinación de las constantes de estabilidad de los complejos mononucleares mercurio (II)-APDT (ácido 1,2-propilendiamino-N,N',N''-tetraacético) mediante medidas de potencial y de pH.

(50 ml de solución donde $C_{Hg} = 10^{-3} M$, $C_{APDT} = 2 \cdot 10^{-3} M$, $\mu = 0,1 M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH 0,1M (ml)	pH	E(mV)	pHg	$\log \alpha_{R(H)}$	$\log \left(\frac{L^-(HgR)}{L^-(R)} \right)$	$\Sigma_{1:1}$
0,00	2,83	276	11,36	11,93	0,00	23,29
0,68	3,04	265	11,73	11,33	"	23,06
1,29	3,30	252	12,17	10,66	"	22,83
1,63	3,50	240	12,58	10,18	"	22,76
2,04	3,90	218	13,32	9,30	"	22,62
2,15	4,21	200	13,93	8,65	"	22,58
2,26	4,61	176	14,75	7,84	"	22,59
2,30	4,80	165	15,12	7,46	"	22,58
2,32	5,00	154	15,49	7,07	"	22,56
2,40	5,34	135	16,14	6,42	"	22,56
2,42	5,40	132	16,24	6,30	"	22,54
2,46	5,57	123	16,54	5,99	"	22,54
2,53	5,76	113	16,88	5,66	"	22,54
2,62	5,96	103	17,22	5,32	"	22,54
2,74	6,19	92	17,59	4,96	"	22,55
2,81	6,31	88	17,73	4,78	"	22,51
2,94	6,52	80	18,00	4,49	"	22,49
3,10	6,90	66	18,47	4,02	"	22,49
3,18	7,11	60	18,68	3,78	"	22,46
3,25	7,37	51	18,98	3,50	"	22,48
3,32	7,80	38	19,42	3,05	"	22,47
3,35	8,16	28	19,76	2,68	"	22,44
3,38	8,37	22	19,97	2,47	"	22,44
3,46	8,74	11	20,34	2,10	"	22,44
3,52	8,98	4	20,58	1,87	"	22,45
3,67	9,27	-6	20,92	1,58	"	22,50
3,90	9,62	-18	21,32	1,25	"	22,57
4,00	9,74	-23	21,49	1,13	"	22,62
4,28	10,00	-33	21,83	0,90	"	22,73
4,70	10,32	-47	22,30	0,64	"	22,94
4,91	10,49	-54	22,54	0,51	"	23,05
5,40	10,78	-66	22,95	0,33	"	23,28
5,90	11,01	-74	23,22	0,22	"	23,44
6,10	11,22	-82	23,49	0,15	"	23,64

R = APDT

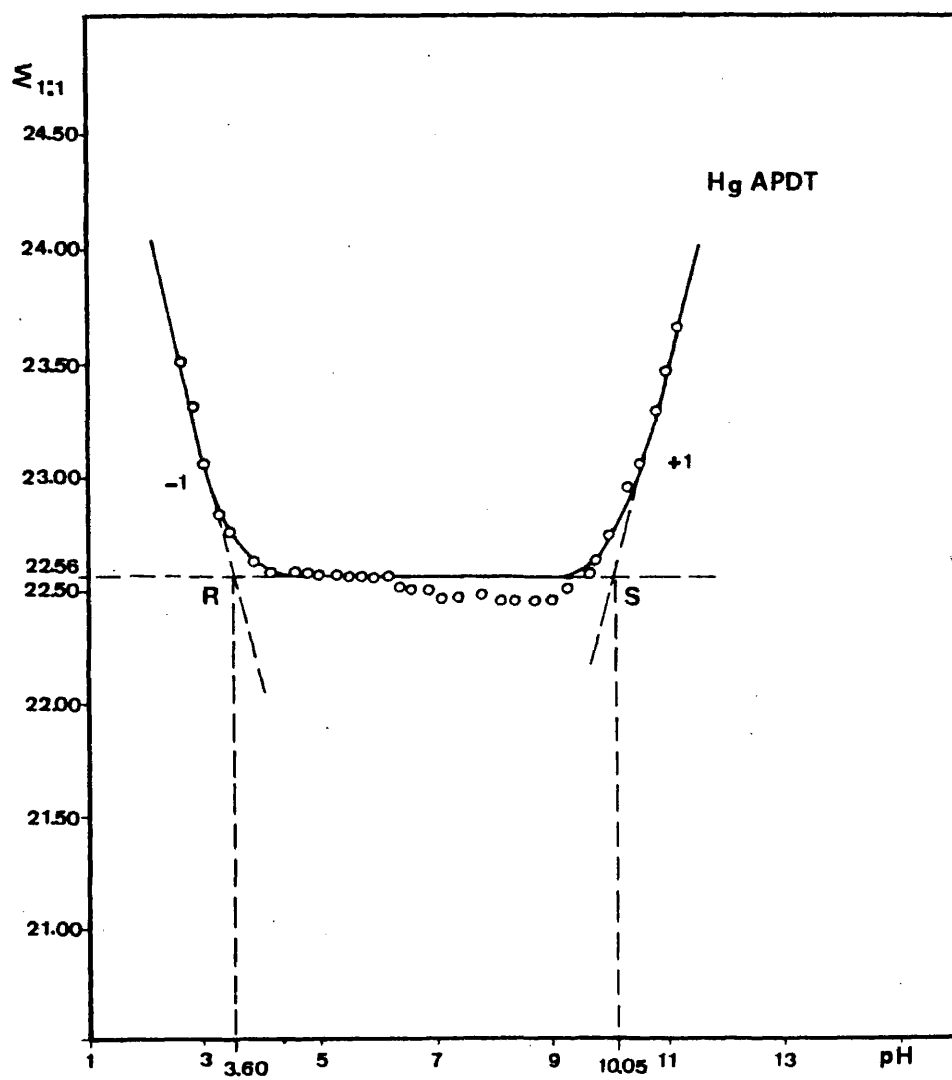


Fig.23.-Determinación de constantes de estabilidad de complejos Hg(II)-APDT mediante medidas de potencial y pH.

determinan los puntos experimentales de la rama básica, será --
igual al $\log K_{\text{HgAPDTOH}}^{\text{HgAPDT,-H}}$:

$$\log K_{\text{HgAPDTOH}}^{\text{HgAPDT,-H}} = - 10,05$$

Como en el caso del sistema Hg(II)-AEDT, se ha efectuado un estudio estadístico de cinco determinaciones de la --- constante de formación del complejo mercurio (II)-APDT, operando en idénticas condiciones experimentales a las detalladas en la tabla III.

Los resultados obtenidos en el curso de estas cinco -- experiencias del valor del logaritmo de la constante de estabilidad de este complejo han sido:

Serie nº	$\log K_{\text{HgAPDT}}^{\text{Hg, APDT}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	22,56				
2	22,63				
3	22,55	22,58	0,033	0,015°	22,58 ± 0,04
4	22,59				
5	22,56				

el factor t de STUDENT lo consideramos para un 5% de incertidumbre. Luego podemos concluir que:

$$\log K_{\text{HgAPDT}}^{\text{Hg, APDT}} = 22,58 \pm 0,04$$

La ecuación de la curva, calculada según los valores experimentales obtenidos en esta serie de determinaciones, es:

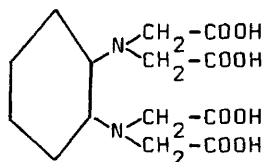
$$\begin{aligned}
 \log K_{1:1} &= \text{pHg} + \log \alpha_{\text{APDT}(\text{H})} + \log \left(\frac{[\text{HgAPDT}']}{[\text{APDT}']} \right) \\
 &= 22,58 + \log(1+10^{3,60}[\text{H}^+] + 10^{-10,05}[\text{H}^+]^{-1}) = f(\text{pH})
 \end{aligned}$$

Hemos calculado finalmente la energía libre de GIBBS de formación de este complejo, resultando ser:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -128,8 \text{ KJ/mol}$$

III.2.3.3.- Complejos Hg(II)-Acido trans-1,2-diamino-ciclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (ADCT).

De las muchas sustancias investigadas por G. SCHWARZENBACH, una de las pocas que mostraba ciertas ventajas en algunos aspectos sobre el AEDT era el ácido trans-1,2-diamino-ciclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (ADCT):



Los complejos del ADCT son, en parte, bastante más estables que los del AEDT (123), pues K_{HADCT} es mayor que para el AEDT. Es interesante resaltar, que en el caso de esta complexona se trata del ácido tetraacético del trans-1,2-diaminociclohexano y no del isómero cis-correspondiente. El ADCT ha sido propuesto por PRIBIL para valoraciones complexométricas y designado con el nombre de Complexona IV (182,183). Sin embargo, la --

ventaja en el empleo de la misma en sustitución del AEDT es poco significativa. Es importante el hecho de que los complejos - de los ácidos cíclicos tetraacéticos se formen mucho más lentamente que los correspondientes del AEDT, lo cual da lugar a que los puntos finales en las valoraciones sean menos definidos debiéndose valorar más despacio. Esta inercia para la formación, y asimismo para la descomposición de los complejos debiera ofrecer ventajas en las valoraciones por retroceso. Del mismo modo, cabe esperar ventajas en el empleo del ADCT en determinadas operaciones de separación basadas en que los complejos de los metales a separar se descomponen con diferente rapidez, liberando - el catión para ser precipitado (123)

En nuestro caso, como siempre esperamos unos instantes con el fin de que la disolución se homogeneice perfectamente y alcance un valor estable del pH, antes de realizar cada medida del potencial, damos tiempo suficiente a que el equilibrio de formación del complejo, al pH estudiado, esté cuantitativamente desplazado hacia la formación del mismo.

Los valores de los cologarismos de las constantes de disociación sucesivas del ADCT a 25°C y fuerza iónica 0,1 M en medio KNO₃ son (184):

2,51; 3,60; 6,20; 11,78

y por consiguiente:

$$\alpha_{ADCT(H)} = 1 + 10^{11,78} [H^+] + 10^{17,98} [H^+]^2 + 10^{21,58} [H^+]^3 + 10^{24,09} [H^+]^4 \quad (121)$$

Debido a que sólo se han detectado complejos catión--
-ligando 1:1 para este sistema, se efectuó una primera manipula-
ción con una relación molar de concentraciones iniciales de:

$$\frac{C_{Hg^{2+}}}{C_{ADCT}} = \frac{10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} = \frac{1}{2}$$

de acuerdo con los principios expuestos en la parte teórica de este trabajo. Valorando esta disolución con HNO_3 0,1 N, depen--
diendo de la zona de pH hacia la que estemos trabajando, midien-
do el potencial que adopta la disolución, a cada valor del pH,
con el electrodo de gotas de mercurio, y calculando los diferen-
tes valores del $\log \alpha_{ADCT(H)}$ a partir de la ecuación (121) com-
pletamos los datos experimentales que aparecen recogidos en la
tabla IV; éstos se encuentran representados gráficamente como -
una función del pH en la gráfica 24.

Como puede apreciarse en esta representación, obtene-
mos una curva experimental poco satisfactoria, pues los puntos
experimentales obtenidos en este caso definen mal un tramo rec-
to paralelo al eje de abscisas ("palier"), si bien podríamos to-
mar como tal el segmento de recta de ordenada 23,78 y que nos -
daría el valor del logaritmo de la constante de formación del -
complejo $Hg(II)-ADCT$.

Ahora bien, como para el sistema $Hg-ADCT$ la formación
de complejos de una estequiometría diferente a la 1:1 puede des-
cartarse, con el fin de estabilizar los complejos formados, po-
demos no respetar la relación molar de concentraciones inicia--
les utilizada para los complejos del tipo 1:1, que es $C_M/C_L=1/2$.
Con este fin se realiza una segunda manipulación con un exceso
de ligando con respecto a la relación ya conocida. Este hecho -
se verá reflejado en el valor que adoptará el término:

TABLA IV

Determinación de las constantes de estabilidad de los complejos mercurio (II)-ADCT (ácido trans-1,2-diamino-ciclohexano-N,N,N',N'-tetraacético) mediante medidas de potencial con un electrodo de gotas de mercurio a diferentes pH. (50 ml de solución donde $C_{Hg}=10^{-3}M$, $C_{ADCT}=2 \cdot 10^{-3}M$, $\mu=0,1M$ con KNO_3 , $T=25 \pm 1^\circ C$).

KOH (ml)	pH	E (mV)	pHg	$\log \alpha_{2(H)}$	$\log \frac{[Z'(HgZ)']}{[Z']}$	$\Sigma_{1:1}$
0,00	3,30	245	12,41	11,90	0,00	24,31
0,19	3,50	233	12,81	11,36	"	24,17
0,36	3,72	219	13,29	10,80	"	24,09
0,55	4,05	197	14,03	10,01	"	24,04
0,61	4,21	188	14,34	9,66	"	24,00
0,72	4,61	164	15,15	8,81	"	23,96
0,79	4,93	146	15,76	8,16	"	23,92
0,83	5,22	130	16,31	7,59	"	23,90
0,89	5,50	115	16,81	7,06	"	23,87
0,96	5,81	100	17,32	6,51	"	23,83
1,04	6,02	91	17,63	6,16	"	23,79
1,12	6,29	79	18,03	5,75	"	23,78
1,20	6,51	70	18,34	5,44	"	23,78
1,30	6,78	62	18,61	5,10	"	23,71
1,38	7,20	48	19,08	4,62	"	23,70
1,44	8,50	11	20,34	3,28	"	23,62
1,48	9,03	-3	20,81	2,75	"	23,56
1,56	9,42	-15	21,22	2,36	"	23,58
1,63	9,70	-25	21,56	2,08	"	23,64
1,75	9,97	-34	21,86	1,82	"	23,68
1,98	10,24	-44	22,20	1,55	"	23,75
2,24	10,50	-54	22,54	1,30	"	23,84
2,64	10,77	-65	22,92	1,05	"	23,97
3,14	11,01	-74	23,22	0,84	"	24,06
3,90	11,24	-82	23,49	0,65	"	24,14
5,32	11,50	-92	23,83	0,46	"	24,29
7,14	11,70	-98	24,03	0,34	"	24,37
11,65	11,90	-105	24,27	0,24	"	24,51
HNO ₃ (ml)						
0,76	3,10	256	12,03	12,48	"	24,52
1,84	2,81	274	11,42	13,37	"	24,79

Z = ADCT

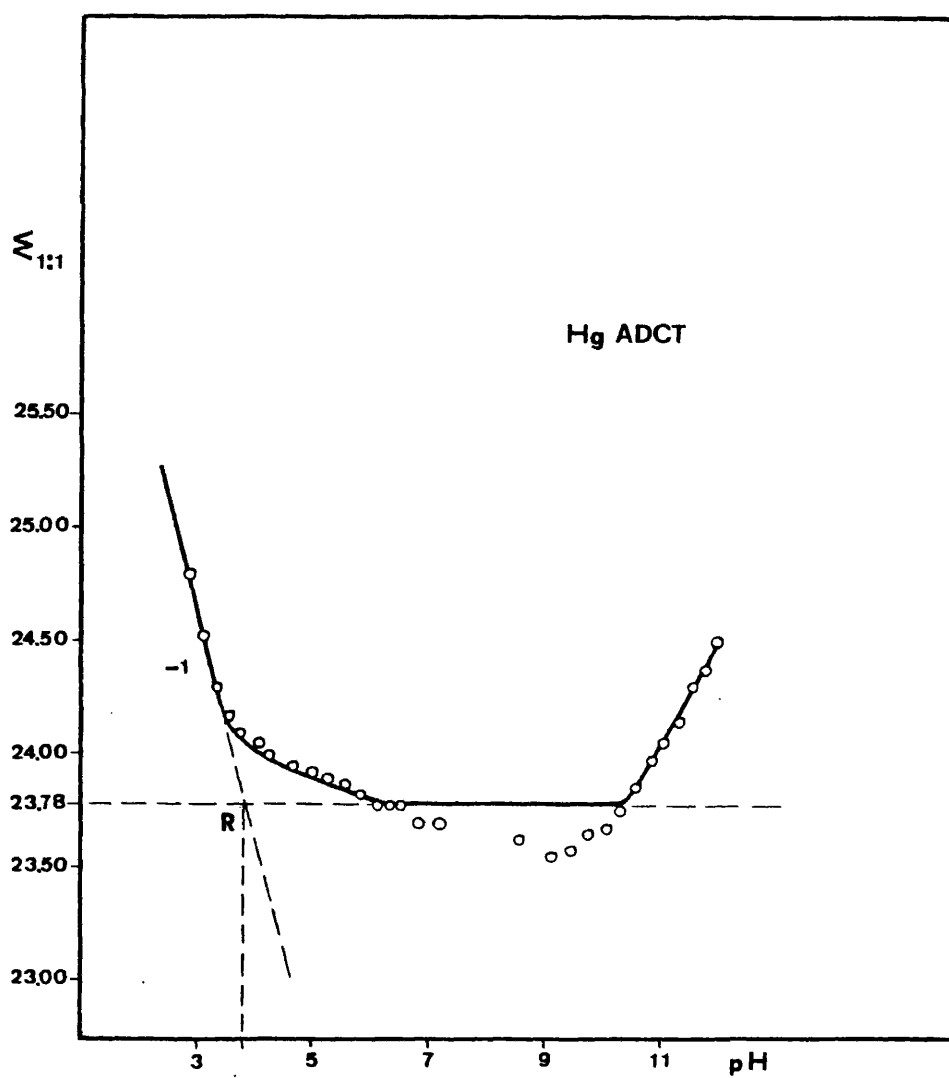


Fig.24.-Determinación de constantes de estabilidad de complejos Hg(II)-ADCT con una relación molar de concentraciones iniciales de $C_{\text{Hg}}/C_{\text{ADCT}} = 1/2$, a partir de medidas de potencial y pH.

$$\log \left(\frac{[\text{HgADCT}]'}{[\text{ADCT}]'} \right) = \log \left(\frac{C_{\text{Hg}} - [\text{Hg}]' \frac{V_t}{V_i}}{C_Z - C_{\text{Hg}} + [\text{Hg}]' \frac{V_t}{V_i}} \right)$$

pero no influirá nada más en el resto de los cálculos a realizar en esta serie de medidas, siendo el procedimiento a seguir idéntico al empleado para los otros sistemas vistos hasta ahora.

Se ha escogido una relación molar inicial de concentraciones de:

$$\frac{C_{\text{Hg}}}{C_{\text{ADCT}}} = \frac{10^{-4}}{4 \cdot 10^{-3}} = -\frac{1}{40}$$

con lo que el término:

$$\log \left(\frac{C_{\text{Hg}} - [\text{Hg}]' \frac{V_t}{V_i}}{C_{\text{ADCT}} - C_{\text{Hg}} + [\text{Hg}]' \frac{V_t}{V_i}} \right) = -1,59$$

Valorando una solución de este tipo con HNO_3 y con KOH según la zona de pH que estudiemos, y con ayuda del electrodo indicador de mercurio, se obtienen las columnas de valores recogidas en la tabla V.

Si se representa la función:

$$\Sigma_{1:1} = \text{pHg} + \log \alpha_{\text{ADCT}(\text{H})} + \log \left(\frac{C_{\text{Hg}} - [\text{Hg}]' \frac{V_t}{V_i}}{C_{\text{ADCT}} - C_{\text{Hg}} + [\text{Hg}]' \frac{V_t}{V_i}} \right)$$

frente a pH, obtendremos la gráfica representada en la figura 25. Como se deduce de su observación, así como de la figura 24,

TABLA V

Determinación de las constantes de estabilidad de los complejos mercurio (II)-ADCT (ácido trans-1,2-diamino-ciclohexano-N,N',N',N'-tetraacético) mediante medidas de potencial y de pH.

(50 ml de solución donde $C_{Hg} = 10^{-4} M$, $C_{ADCT} = 4 \cdot 10^{-3} M$, $\mu = 0,1 M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

$HNO_3 (ml)$	pH	E (mV)	pHg	$\log \alpha_{Z(H)}$	$\log \left(\frac{Z^{-(HgZ)}'}{Z^{-(Z')}} \right)$	Σ 1:1
0,00	6,76	14	20,24	5,12	-1,59	23,77
0,26	6,52	23	19,93	5,43	"	23,77
0,50	6,30	32	19,63	5,73	"	23,77
0,85	6,02	44	19,22	6,16	"	23,79
1,15	5,79	55	18,85	6,54	"	23,80
1,45	5,48	70	18,34	7,10	"	23,85
1,73	5,07	91	17,63	7,88	"	23,92
1,94	4,67	114	16,85	8,69	"	23,95
2,06	4,45	126	16,44	9,14	"	23,99
2,26	4,19	141	15,93	9,70	"	24,04
2,45	4,01	152	15,56	10,11	"	24,08
2,86	3,72	170	14,95	10,80	"	24,16
3,25	3,52	184	14,47	11,33	"	24,22
3,98	3,20	206	13,73	12,18	"	24,32
4,59	3,00	220	13,25	12,78	"	24,44
5,26	2,81	233	12,81	13,37	"	24,59
6,26	2,60	248	12,31	14,06	"	24,78
7,61	2,40	262	11,83	14,75	"	24,99
9,60	2,20	276	11,35	15,47	"	25,23
KOH (ml)						
0,56	7,01	6	20,51	4,83	"	23,75
0,98	7,32	-4	20,85	4,49	"	23,75
1,27	7,62	-12	21,12	4,18	"	23,71
1,43	7,89	-20	21,39	3,90	"	23,70
1,60	8,57	-39	22,03	3,21	"	23,65
1,70	8,92	-49	22,37	2,86	"	23,64
1,92	9,27	-60	22,75	2,51	"	23,67
2,16	9,53	-67	22,98	2,25	"	23,64
2,60	9,79	-75	23,26	1,99	"	23,66
3,14	10,00	-81	23,46	1,79	"	23,66
4,10	10,26	-89	23,73	1,53	"	23,67
5,42	10,51	-97	24,00	1,29	"	23,70
7,57	10,80	-106	24,31	1,02	"	23,74
9,75	11,00	-115	24,61	0,95	"	23,87
12,98	11,21	-122	24,85	0,67	"	23,93
16,60	11,40	-129	25,09	0,53	"	24,03
19,35	11,50	-132	25,19	0,46	"	24,06
24,87	11,70	-138	25,39	0,34	"	24,14

Z = ADCT

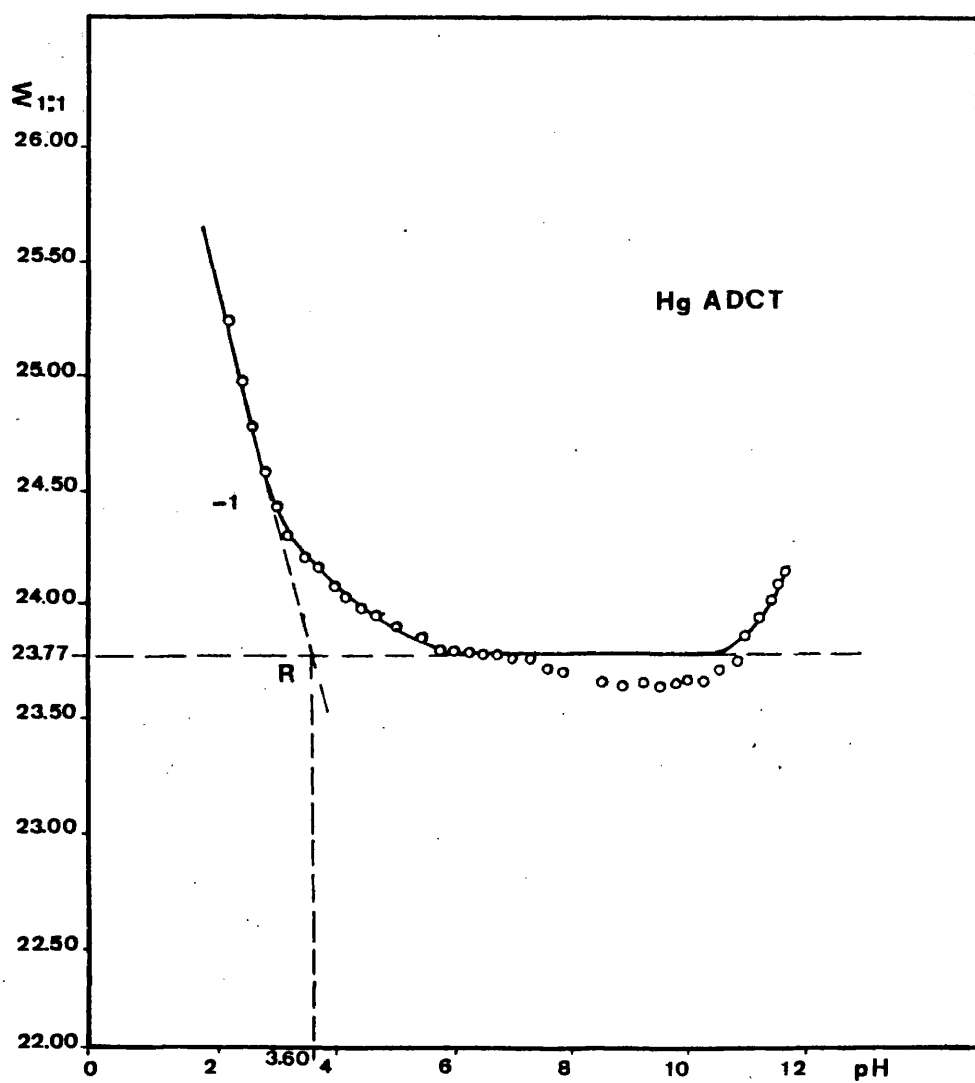


Fig.25.-Determinación de constantes de estabilidad de complejos Hg(II)-ADCT mediante medidas de potencial y pH, con una relación molar de concentraciones iniciales de $C_{\text{Hg}}/C_{\text{ADCT}} = 1/40$.

en este caso no se ha puesto de manifiesto la existencia de complejos básicos, ya que, hasta un valor del $pH = 11,70$, no existe ningún tramo de la curva formada por los puntos experimentales que pueda confundirse con un segmento de recta de pendiente $(+1)$, y sólomente se puede apreciar la formación de los complejos $HgADCT$ y $HgADCTH$.

Asímismo, podemos observar en esta última representación que el "palier" paralelo al eje de abcisas se mejora apreciablemente con relación al obtenido en la figura 24, por lo -- que, de ahora en lo sucesivo, adoptaremos la precaución de aumentar mucho el exceso de complejante con respecto al catión metálico, cuando se den los condicionamientos que hemos visto en el caso de este sistema (que no haya formación de complejos binarios de estequiometría diferente a la 1:1, y que las series -- con una relación metal/ligando = 1/2 definan mal un tramo paralelo al eje de abcisas).

La ordenada del principio del tramo paralelo al eje -- de abcisas resulta ser, pues, el $\log K_{HgADCT}^{Hg,ADCT}$:

$$\log K_{HgADCT}^{Hg,ADCT} = 23,77$$

Asímismo, la abcisa del punto de intersección de la -- recta de pendiente (-1) formada por los puntos experimentales, con la paralela al eje de abcisas, de ordenada 23,77, nos dará el valor de $\log K_{HgADCTH}^{HgADCT,H}$:

$$\log K_{HgADCTH}^{HgADCT,H} = 3,60$$

Como en los casos anteriores, se efectúa un estudio -- estadístico de la constante de formación del complejo $HgADCT$, --

que consta de cinco determinaciones. Los valores obtenidos han sido:

Serie nº	$\log K_{\text{HgADCT}}^{\text{Hg,ADCT}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot S_m$
1	23,77				
2	23,78				
3	23,70	23,74	0,042	0,019	23,74 \pm 0,05
4	23,76				
5	23,69				

con un factor t de STUDENT de 2,776. Por consiguiente, concluimos que:

$$\log K_{\text{HgADCT}}^{\text{Hg,ADCT}} = 23,74 \pm 0,05$$

La ecuación de la curva calculada según estos valores es:

$$\epsilon_{1:1} = 23,74 + \log (1 + 10^{3,60} [H^+]) = f(\text{pH})$$

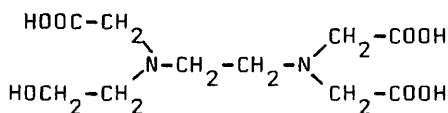
Los puntos experimentales están situados sobre esta curva (la dibujada en trazo continuo grueso) en la parte que sirve a la determinación del valor del logaritmo de la constante del complejo HgADCTH. En la parte siguiente, evidentemente se apartan un tanto de ella, aunque el ajuste de los valores de los logaritmos de las constantes es, no obstante, satisfactorio.

La energía libre de GIBBS de formación del complejo - HgADCT es de:

$$\Delta G^0 = -135,5 \text{ KJ/mol}$$

III.2.3.4- Complejos Hg(II)-Acido N²(2-hidroxietil)etilendiami-
no-N,N,N'-triacético (AHEDT).

La fórmula de este ácido es:



Como podemos observar es un compuesto de naturaleza análoga al AEDT, con la diferencia de la sustitución de un ligando acetato por un grupo etanólico. El efecto producido por este cambio de estructura sobre la estabilidad de varios quelatos metálicos ha sido estudiado por CHABEREK y MARTELL (185). HOLLOWAY y REILLEY (186) han ampliado el estudio a quelatos de Hg(II), Pb, Sr y Ba.

Los quelatos AHEDT-metal son unas tres unidades de $\log K$ menos estables que los correspondientes complejos del AEDT. MARTELL (185) ha explicado esta diferencia suponiendo que existe un aumento en la acidez de los protones amónicos del AHEDT al sustituir un grupo acetato por uno hidroxietilo. Debido a que el ligando formador de quelatos puede considerarse como una base de Lewis, esta disminución de la afinidad por el hidrogenión, resultante del fuerte efecto inductivo del grupo etanólico, hará disminuir la afinidad del aminoácido por los iones metálicos.

El AHEDT ha sido empleado por WILKINS (187) en la determinación volumétrica del aluminio, níquel y manganeso sin separaciones previas. También ha sido empleado como reactivo volumétrico y como agente enmascarante (178).

El aumento de la acidez del AHEDT con respecto al ---
AEDT viene confirmado por la comparación de las constantes de -

disociación de ambos ácidos. A 25°C y fuerza iónica 0,1 M en --
KNO₃, los cologarismos de estas constantes sucesivas son para --
el AHEDT (184):

2,72; 5,41; 9,81

y por tanto los valores de $\alpha_{\text{AHEDT(H)}}$ se calcularán a partir --
de la expresión:

$$\alpha_{\text{AHEDT(H)}} = 1 + 10^{9,81} [\text{H}^+] + 10^{15,22} [\text{H}^+]^2 + 10^{17,94} [\text{H}^+]^3 \quad (122)$$

En esta ocasión, y como consecuencia de que, a priori,
se puede descartar la posibilidad de que se formen complejos de
una estequiometría diferente a la 1:1, hemos trabajado en todos
los casos con una relación de concentraciones molares de:

$$\frac{C_{\text{Hg}}^{2+}}{C_{\text{AHEDT}}} = \frac{10^{-4}}{4 \cdot 10^{-3}} = \frac{1}{40}$$

con el propósito de conseguir una curva experimental más utili-
zable. Por lo tanto el factor:

$$\log \left(\frac{\frac{1}{V_t} C_{\text{Hg}} - [\text{Hg}']}{(C_{\text{AHEDT}} - C_{\text{Hg}}) - \frac{1}{V_t} + [\text{Hg}']} \right)$$

será igual a -1,59.

Con ayuda de un electrodo de gotas de mercurio como --
indicador de la actividad del ion mercúrico, y calculando el va-
lor del $\log \alpha_{\text{AHEDT(H)}}$, a cada pH, mediante la ecuación (122) --
obtenemos los datos experimentales expuestos en la tabla VI.

Representando el sumatorio $\sum_{1:1}$ como una función del

TABLA VI

Determinación de las constantes de formación de los -
complejos mercurio (II)-AHEDT (ácido N²-(2-hidroxi)etil)etilendia-
mino-N,N,N'-triacético) mediante el método de RINGBOM-HARJU.
(50 ml de solución donde $C_{Hg} = 10^{-4} M$, $C_{AHEDT} = 4 \cdot 10^{-3} M$, $\mu = 0,1 M$ con
 KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

$HNO_3 (ml)$	pH	E (mV)	pHg	$\log \alpha_{T(H)}$	$\log \left(\frac{[L^-(HgT)']}{[L^-]_{T=0}} \right)$	$\Sigma_{1:1}$
0,00	10,78	-82	23,49	0,04	-1,59	21,94
1,02	10,05	-65	22,92	0,20	"	21,53
1,24	9,89	-61	22,78	0,26	"	21,45
1,59	9,61	-50	22,41	0,41	"	21,23
1,88	9,30	-37	21,97	0,63	"	21,01
2,08	8,98	-21	21,42	0,89	"	20,72
2,18	8,71	-6	20,92	1,13	"	20,46
2,24	8,52	4	20,58	1,31	"	20,30
2,32	7,91	39	19,39	1,90	"	19,70
2,35	7,71	49	19,05	2,10	"	19,56
2,36	7,53	57	18,78	2,28	"	19,47
2,39	7,23	67	18,44	2,59	"	19,44
2,41	7,07	72	18,27	2,75	"	19,43
2,44	6,86	79	18,03	2,97	"	19,41
2,48	6,63	87	17,76	3,21	"	19,38
2,54	6,42	94	17,52	3,43	"	19,36
2,62	6,20	101	17,29	3,67	"	19,37
2,74	6,01	108	17,05	3,90	"	19,36
2,90	5,80	115	16,81	4,16	"	19,38
3,03	5,61	123	16,54	4,41	"	19,36
3,25	5,37	133	16,20	4,76	"	19,37
3,46	5,17	142	15,90	5,08	"	19,39
3,64	4,99	151	15,59	5,38	"	19,38
3,95	4,65	169	14,98	5,99	"	19,38
4,15	4,37	185	14,44	6,53	"	19,38
4,50	3,94	208	13,66	7,38	"	19,45
4,74	3,71	221	13,22	7,85	"	19,48
4,90	3,52	233	12,81	8,25	"	19,47
5,30	3,28	246	12,37	8,77	"	19,55
5,84	3,02	261	11,86	9,36	"	19,63
6,50	2,81	273	11,46	9,86	"	19,72
7,52	2,60	285	11,05	10,39	"	19,85
9,00	2,40	296	10,68	10,91	"	20,00
11,40	2,20	308	10,27	11,45	"	20,13
13,37	2,10	314	10,07	11,73	"	20,21

T = AHEDT

pH, siendo:

$$M_{1:1} = \text{pHg} + \log \alpha_{\text{AHEDT(H)}} + \log \left(\frac{\frac{V_i}{V_t} C_{\text{Hg}} - [\text{Hg}']}{(C_{\text{AHEDT}} - C_{\text{Hg}}) - \frac{V_i}{V_t} + [\text{Hg}']} \right)$$

obtenemos la curva expuesta en la figura 26. De aquí deducimos la existencia de complejos básicos y ácidos del tipo HgAHEDTH y HgAHEDTOH asociados al complejo binario principal, por la existencia de dos ramas ascendentes, una en la zona de pH ácidos y otra en la zona de pH básicos. También puede verse que en esta ocasión los puntos experimentales que se encuentran entre estas dos ramas definen perfectamente un segmento de recta paralelo al eje de abscisas, el cual nos proporciona el valor del logaritmo de la constante de estabilidad del complejo Hg(II)-AHEDT . -- Por lo tanto:

$$\log K_{\text{HgAHEDT}}^{\text{Hg, AHEDT}} = 19,37$$

La abcisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (-1) con la paralela al eje de abscisas de ordenada 19,37 corresponderá al $\log K_{\text{HgAHEDTH}}^{\text{HgAHEDT, H}}$:

$$\log K_{\text{HgAHEDTH}}^{\text{HgAHEDT, H}} = 2,95$$

De un modo análogo, la abcisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (+1) con la paralela al eje de abscisas de ordenada 19,37, es igual al $\log K_{\text{HgAHEDTOH}}^{\text{HgAHEDT, -H}}$:

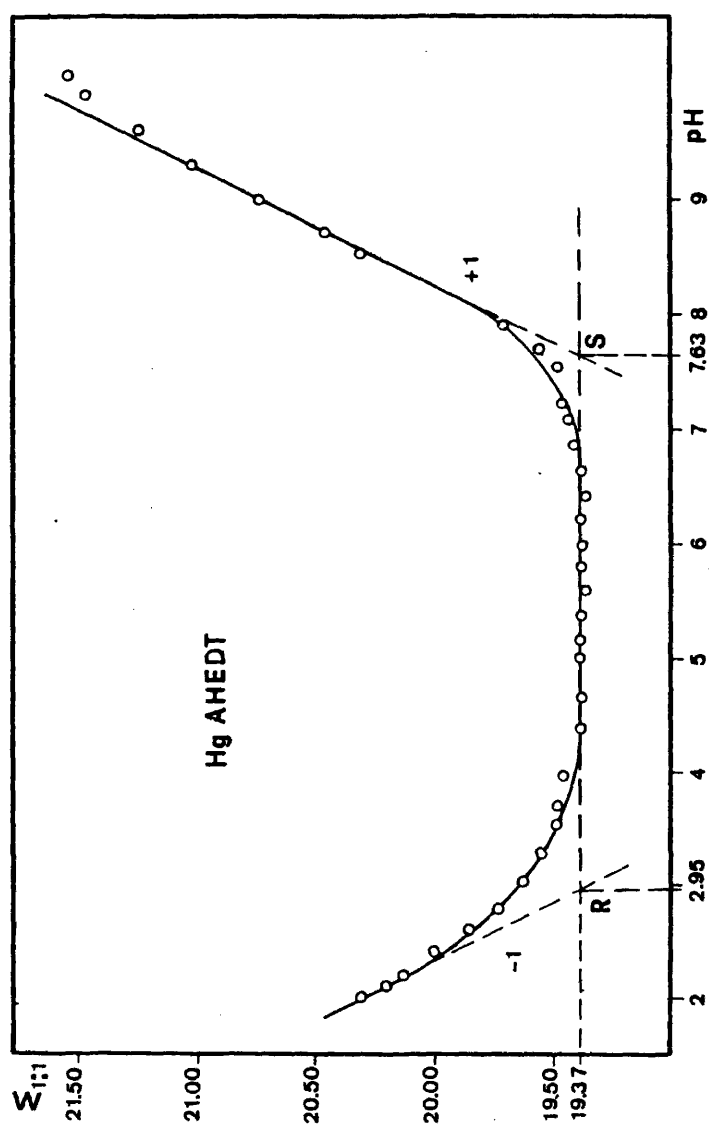


Fig. 26.-Determinación de constantes de estabilidad de complejos $\text{Hg(II)}-\text{AHEDT}$ mediante medidas de potencial y pH.

$$\log K_{\text{HgAHEDTOH}}^{\text{HgAHEDT, -H}} = -7,63$$

La serie de cinco determinaciones nos da, en esta ocasión, la siguiente serie de valores del logaritmo de la constante de formación del complejo mercurio (II)-AHEDT:

Serie nº	$\log K_{\text{HgAHEDT}}^{\text{Hg, AHEDT}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot S_m$
1	19,37				
2	19,34				
3	19,42	19,37	0,031	0,014	19,37 \pm 0,04
4	19,37				
5	19,35				

con un factor t de STUDENT para un 5% de incertidumbre.

Por consiguiente:

$$\log K_{\text{HgAHEDT}}^{\text{Hg, AHEDT}} = 19,37 \pm 0,04$$

Según estos valores, es posible calcular matemáticamente la curva de ecuación:

$$\Sigma_{1:1} = \text{pHg} + \log \alpha_{\text{AHEDT(H)}} + \log \left(\frac{[\text{HgAHEDT}']}{[\text{AHEDT}']} \right)$$

en función del pH, mediante la ecuación:

$$\Sigma_{1:1} = 19,37 + \log(1 + 10^{2,95} [\text{H}^+]) + 10^{-7,63} [\text{H}^+]^{-1} = f(\text{pH})$$

Los puntos de la curva obtenida mediante esta ecuación coinciden, en su mayoría, con los puntos experimentales --

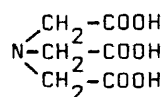
calculados a partir de las medidas sucesivas de potencial y de pH.

La energía libre de GIBBS de formación del complejo - Hg(II)-AHEDT resulta ser de:

$$\Delta G^{\circ} = -110,5 \text{ KJ/mol}$$

III.2.3.5.-Complejos Hg(II)-Acido nitrilotriacético (ANT).

El ácido nitrilotriacético (ANT) fue uno de los primeros ácidos aminopolicarboxílicos utilizados en complexometría, y es, sin duda, el más utilizado actualmente en la práctica --- después del AEDT. Su fórmula es:

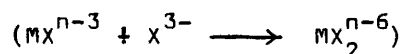


Este reactivo complejante resulta más adecuado que el AEDT para el procedimiento de valoración conocido como valoración alcalimétrica (123).

El anión del ANT posee cuatro átomos, que formando -- anillos quelatos pueden servir de átomos ligandos para un ca--- tión metálico; el ion X^{3-} (siendo X el ANT) tiene un átomo de -- nitrógeno básico y tres oxígenos carboxílicos.

Los valores de pK de disociación de este ácido prue-- ban que el ácido H_3X (así como los respectivos ácidos más protogados de todos los complejantes vistos en este capítulo) tiene la estructura de las betaínas, pues es un ácido policarboxílico con solamente dos grupos ácidos fuertes (123). En el caso del - ANT el tercer protón se sitúa sobre el nitrógeno y se desliga a pH = 10.

Respecto a la composición de los complejos metálicos del ANT hay que decir que en el caso de un exceso de agente complejante, ANT, aparecen junto a los complejos 1:1 que se forman en primer término MX^{n-3} , también los complejos 1:2 de composición MX_2^{n-6} . La energía libre del enlace del segundo ion X^{3-} :



es, sin embargo, mucho menor que la correspondiente a la formación del complejo normal ($M^{n+} + X^{3-} \longrightarrow MX^{n-3}$) y no tiene interés para la complexometría.

Esta posible, aunque poco probable, formación de complejos de una estequiometría diferente a la 1:1 nos obligará a que, en una primera manipulación, no podamos utilizar un gran exceso de ANT con respecto a la concentración analítica de cation metálico.

Por lo tanto se efectuará una primera serie de medidas con la relación molar de concentraciones iniciales 1/2, que, como vimos en la parte teórica, es la utilizada para el estudio de complejos 1:1, y con la que nos aseguraremos de no desplazar el equilibrio de complejación hacia especies distintas del complejo mononuclear-monoligando. Por lo tanto:

$$\frac{C_{Hg^{2+}}}{C_{ANT}} = \frac{10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} = \frac{1}{2}$$

Todos los valores experimentales obtenidos están recogidos en la tabla VII. Los cologarismos de las constantes de disociación sucesivas del ANT son (153):

1,97; 2,57; 9,81

TABLA VII

Determinación de las constantes de estabilidad de los complejos mercurio (II)-ANT (ácido nitrilotriacético) por medio de medidas sucesivas de potencial y de pH.

(50 ml de solución donde $C_{\text{Hg}} = 10^{-3} \text{M}$, $C_{\text{ANT}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $\mu = 0,1 \text{M}$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$).

KOH (ml)	pH	E (mV)	pHg	$\log \alpha_{\text{X(H)}}$	$\log \left(\frac{[\text{HgX}]'}{[\text{X}']} \right)$	$\Sigma_{1:1}$
0,00	2,60	402	7,09	7,54	0,00	14,63
0,62	2,80	398	7,22	7,23	"	14,45
1,11	3,03	393	7,39	6,92	"	14,31
1,44	3,25	388	7,56	6,65	"	14,21
1,66	3,49	383	7,73	6,37	"	14,10
1,84	3,70	378	7,90	6,14	"	14,04
1,90	3,91	373	8,07	5,92	"	13,99
1,98	4,11	367	8,27	5,71	"	13,98
2,06	4,33	360	8,51	5,49	"	14,00
2,14	4,59	352	8,78	5,22	"	14,00
2,21	4,83	345	9,02	4,98	"	14,00
2,30	5,10	334	9,39	4,71	"	14,10
2,38	5,43	321	9,83	4,38	"	14,21
2,46	5,99	295	10,71	3,82	"	14,53
2,48	6,93	246	12,37	2,88	"	15,25
2,50	7,53	214	13,46	2,28	"	15,74
2,52	8,07	184	14,47	1,75	"	16,22
2,54	8,55	155	15,46	1,28	"	16,74
2,56	9,04	128	16,37	0,84	"	17,21

X = ANT

y por tanto los valores del coeficiente $\alpha_{\text{ANT(H)}}$ se calcularán a partir de la ecuación:

$$\alpha_{\text{ANT(H)}} = 1 + 10^{9,81} [\text{H}^+] + 10^{12,38} [\text{H}^+]^2 + 10^{14,35} [\text{H}^+]^3 \quad (123)$$

Si representamos $\Sigma_{1:1}$ en función del pH, siendo ---
 $\Sigma_{1:1}$:

$$\Sigma_{1:1} = \text{pHg} + \log \alpha_{\text{ANT(H)}} + \log \left(\frac{[\text{HgANT}]'}{[\text{ANT}']} \right)$$

obtenemos la curva experimental de la figura 27. En esta curva observamos en primer lugar la ausencia, en el rango de pH estudiado, de complejos ternarios del tipo HgANTH_1 (esto no significa que no puedan existir complejos de esta naturaleza hacia valores de pH más bajos que los estudiados por nosotros, si bien, en otras determinaciones de este mismo sistema, se llegó hasta $\text{pH} = 2,20$ no observándose tampoco ningún tramo de la curva donde los puntos se alinearan según una recta de pendiente (-1)).

Como puede apreciarse en la representación, se obtiene un tramo de la curva experimental donde los puntos definen perfectamente un segmento de recta paralelo al eje de abscisas, por lo que en esta ocasión no será necesario realizar series de medidas donde el ANT se encontrara en un gran exceso con respecto a la concentración inicial de catión mercuríco.

La ordenada de este "palier" paralelo al eje de abscisas será igual al $\log K_{\text{HgANT}}^{\text{Hg,ANT}}$:

$$\log K_{\text{HgANT}}^{\text{Hg,ANT}} = 14,00$$

La abscisa del punto de corte de la tangente a la cur-

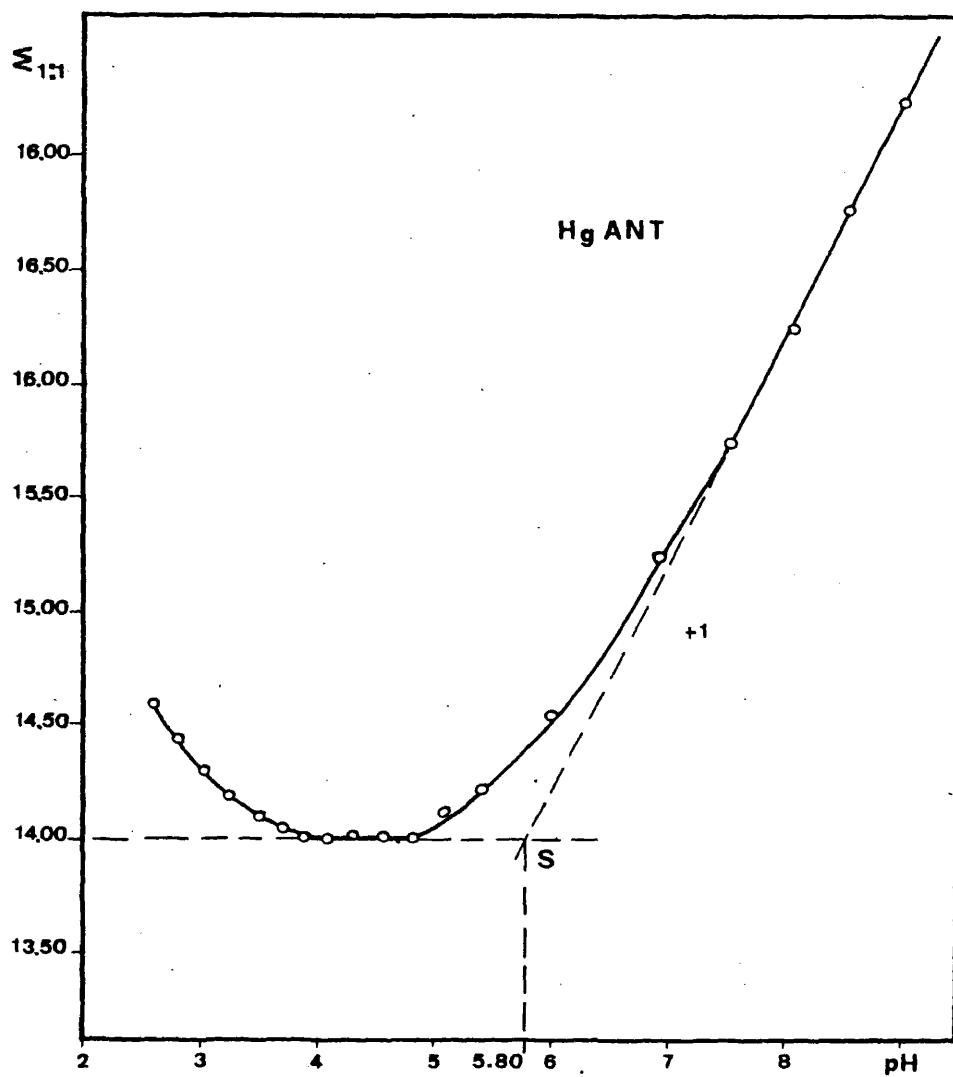


Fig. 27.-Determinación de constantes de estabilidad de complejos $Hg(II)$ -ANT mediante medidas de potencial y pH.

va de pendiente (+1) con esta recta paralela al eje de abscisas de ordenada 14,00 nos proporciona el valor del $\log K_{\text{HgANTOH}}^{\text{HgANT}, -\text{H}}$:

$$\log K_{\text{HgANTOH}}^{\text{HgANT}, -\text{H}} = -5,80$$

Las cinco determinaciones consecutivas arrojan unos - valores del logaritmo de la constante de estabilidad del complejo binario Hg(II)-ANT de:

Serie nº	$\log K_{\text{HgANT}}^{\text{Hg, ANT}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	14,00				
2	14,08				
3	14,03	14,03	0,036	0,016	14,03 \pm 0,05
4	14,00				
5	14,06				

Por tanto el valor del logaritmo de la constante de - formación de este complejo para un intervalo de confianza del - 95% ($t = 2,776$) será de:

$$\log K_{\text{HgANT}}^{\text{Hg, ANT}} = 14,03 \pm 0,05$$

Según los valores obtenidos, la curva $\Sigma_{1:1} = f(\text{pH})$ - puede calcularse mediante la ecuación:

$$\Sigma_{1:1} = 14,03 + \log (1 + 10^{-5,80} [\text{H}^+]^{-1}) = f(\text{pH})$$

La energía libre de GIBBS de formación del complejo - HgANT es pues:

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K = -80,1 \text{ KJ/mol}$$

III.2.3.6.- Discusión de resultados.

Por lo que respecta a las correcciones de carácter gráfico, se sigue fácilmente de la observación de las gráficas $\Sigma_{1:1} = f(\text{pH})$, para cada caso, que la diferencia de valores entre las constantes de estabilidad de los complejos HgLH y HgLOH , siendo L el ligando estudiado en cada ocasión, es lo suficientemente grande como para que podamos asegurar que ninguna fracción del metal complejado existe en forma protonada o hidroxilada en el tramo paralelo al eje de abscisas, de donde obtenemos la constante aparente de formación, y por lo tanto este tipo de correcciones resultan nulas.

Esto en lo que respecta a las curvas donde existen - tanto rama ácida como rama básica. En los casos donde no existe una de ellas (por ejemplo en el caso del complejo HgADCT no aparecen complejos ternarios hidroxilados), es imposible la aplicación de cualquier corrección gráfica a los resultados obtenidos.

Vamos a discutir, a continuación, la concordancia de los resultados obtenidos por nosotros con los encontrados en la bibliografía.

Si bien son muchos los trabajos en que se encuentran recogidos los valores de las constantes de formación de los complejos de estos sistemas, aquí nos vamos a ocupar solamente de aquellos obtenidos mediante la utilización de un electrodo de mercurio (en los casos en que se halle tabulado este dato) y en las condiciones de temperatura y fuerza iónica utilizadas en nuestro trabajo.

Así, para el caso del complejo HgAEDT , T. MOELLER y -

S.K. CHU (188) estudiaron su constante de estabilidad desde 20 a 40°C, obteniendo unos valores del logaritmo de dicha constante de: $21,7 \pm 0,2$ (a 20°C y $\mu = 0,1M$ con KNO_3), y de $21,44 \pm 0,10$ (a 30°C y $\mu = 0,1M$ con KNO_3).

El resultado dado en el presente trabajo es de $21,55 \pm 0,07$ a 25°C y a la misma fuerza iónica que la empleada por los autores anteriormente citados. Como vemos, dicho resultado adopta un valor intermedio con respecto a los conseguidos a 20°C y 30°C, quedando demostrada así la viabilidad del método y su --- aceptable precisión.

Otro resultado bibliográfico realizado con el mismo método que nosotros es el proporcionado por M. BOMBARD (167) y que resulta ser de 21,66.

También se han encontrado en la literatura los valores de $\log K_{HgAEDT,H}^{HgAEDT,H}$ y de $\log K_{HgAEDTH}^{HgAEDT,-H}$ determinados con un electrodo de mercurio, siendo de 3,40 (167) y 3,19 (a 20°C) --- (188) para el complejo ácido, y -9,53 (167) para el complejo hidroxilado. Nosotros hemos obtenido 3,40 y -9,55 respectivamente, mostrándose de nuevo el total acuerdo entre los resultados experimentales y los bibliográficos.

De los complejos $HgAPDT$ sólo hemos encontrado una cita bibliográfica que utilice un electrodo de mercurio como método de trabajo, y que corresponde a H.M.N.H. IRVING y J.P. CONESA (189). El valor del logaritmo obtenido por estos autores a 20°C y $\mu = 0,1M$ (KNO_3) es de 22,81. El resultado determinado por nosotros a 25°C es de $22,58 \pm 0,04$ para el logaritmo de la constante de formación del complejo $HgAPDT$. Como vemos, la relación de valores vuelve a ser aproximadamente la misma que en el caso del AEDT, y teniendo en cuenta la diferencia de temperaturas de ambas determinaciones (al aumentar la temperatura disminuye la

constante de estabilidad) podemos considerar ambos valores como muy concordantes.

No hemos encontrado tabulado ningún valor del logaritmo de la constante de formación del complejo HgAPDOTH .

Pasando al sistema Hg(II)-ADCT , volvemos a encontrar un estudio a distintas temperaturas con un electrodo de mercurio. T.M. HSEU, S.F. WU y T.J. CHUANG (190) obtuvieron los siguientes valores de los logaritmos de las constantes de formación del complejo HgADCT a fuerza iónica 0,1 M (KNO_3): 23,77 -- (20°C) y 23,47 (30°C).

El valor determinado por nosotros a 25°C y fuerza iónica 0,1M es de 23,74, que si bien no coincide tanto como en los casos anteriores, muestra una diferencia con un significado analítico prácticamente nulo.

Por lo que respecta al complejo ternario HgADCTH , se ha encontrado tabulado un valor de 3,51 obtenido por MOELLER y HSEU (188) utilizando un electrodo de vidrio y a 20°C y $\mu=0,1\text{M}$ (KNO_3). El valor del logaritmo de la constante de estabilidad de este complejo obtenido en nuestro trabajo ha sido de 3,60, - el cual coincide perfectamente con el bibliográfico.

Con respecto a los complejos Hg(II)-AHEDT los resultados bibliográficos del $\log K_{\text{HgAHEDT}}^{\text{Hg,AHEDT}}$ recogidos son (188): $19,47 \pm 0,09$ (20°C , $\mu=0,1\text{M}$ con KNO_3) y $19,3 \pm 0,1$ (30°C , $\mu=0,1\text{M}$ con KNO_3), mientras que para el $\log K_{\text{HgAHEDT,H}}^{\text{HgAHEDT,H}}$ y para el $\log K_{\text{HgAHEDT,-H}}^{\text{HgAHEDT,-H}}$ se han encontrado los valores de 2,57 (20°C , $\mu=0,1\text{M}$ con KNO_3) (188), y de -8,4 (25°C , $\mu=0,1\text{M}$ con NH_4NO_3) (191) respectivamente.

Como se deduce de su comparación con los obtenidos -- por nosotros a 25°C y $\mu=0,1\text{M}$ (KNO_3) ($19,37 \pm 0,04$ para el complejo HgAHEDT , 2,95 para el complejo HgAHEDTH y -7,63 para el

complejo HgAHEDTOH), se confirma totalmente nuestro resultado, y se demuestra, una vez más, la fiabilidad del método aquí aplicado.

Por lo que respecta al sistema Hg(II)-ANT , sólomente - hemos encontrado un valor del logaritmo de la constante de formación de este complejo. Es el proporcionado por N.A. SKORIK, - V.N. KUMOK y V.V. SEREBRENNIKOV (192) a 25°C , $\mu=0,1\text{M}$ (NaClO_4) y utilizando un electrodo de mercurio. Resulta ser de $14,6 \pm 0,1$.

Como puede apreciarse, aunque la diferencia con el -- calculado por nosotros (14,03) es más grande que en los casos -- anteriores, no tiene excesiva importancia desde el punto de vista analítico.

Es importante resaltar la concordancia de los valores obtenidos experimentalmente con los tabulados, ya que permite presentar con más fuerza las ventajas fundamentales del método como son su sencillez, rapidez y aplicabilidad a un gran número de sistemas químicos en disolución que serían muy difíciles de estudiar por otras técnicas. Al final de este capítulo -- se recogen en una tabla todos los resultados obtenidos, así como los encontrados en la bibliografía.

A continuación, vamos a dar una elemental explicación teórica de los resultados conseguidos, atendiendo más bien a su aspecto cualitativo y a la secuencia de estabilidades que presentan los complejos de Hg(II) con los agentes complejantes estudiados en este apartado.

Para intentar explicar la estabilidad de los complejos formados es necesario llevar a cabo una serie de consideraciones acerca de la naturaleza tanto del ion metálico central -- como del grupo complejante, así como unas ideas acerca de su interacción mutua y de la estereoquímica del complejo formado.

En lo que respecta a la naturaleza del catión metálico, en nuestro caso el ion Hg(II) diremos que pertenece al grupo B de metales, formado por aquellos cationes con orbitales d completamente llenos, los cuales son fácilmente polarizados por el campo de los ligandos (113). Las interacciones entre los átomos donadores y el catión metálico son más profundas que en el caso de los metales del grupo A (alcalinos y alcalinoterreos) - de lo que resulta una mayor estabilidad de aquellos complejos - con respecto a estos. En los complejos con los cationes del grupo B el nitrógeno y el azufre son donadores más eficaces que el oxígeno. El catión mercuríco posee un gran poder polarizante, - lo que favorece la estabilidad de sus complejos, y su relación carga/radio es lo suficientemente grande como para predecir una notable estabilidad en los complejos a que dé lugar. Debido a la estructura electrónica del catión Hg(II) ($\text{Xe } 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$) la energía de estabilización por campo cristalino juega un papel nulo en la estabilización de dichos compuestos.

Teniendo en cuenta que el número de coordinación normal del mercurio (II), para sus complejos con ligandos polidentados, es cuatro, y considerando la estructura de los ligandos, llegamos a la conclusión de que se formarán en cada uno de los casos, anillos quelatos de cinco eslabones, dando lugar a complejos de estructura tridimensional.

Como sabemos, para grupos ligantes sin dobles enlaces los quelatos más estables son aquellos que forman anillos con cinco eslabones, disminuyendo la estabilidad de los quelatos a medida que aumenta el tamaño de los anillos, debido a que éste influye negativamente en los cambios tanto de entropía como de entalpía del sistema, llegándose a un valor límite en la estabilidad de dichos quelatos, que corresponde al de los complejos -

análogos con varios ligandos monodentados, cuando se llega a un número suficientemente grande de eslabones en el anillo.

Esto nos lleva a explicar la gran estabilidad de los complejos del Hg(II) con ligandos del tipo de los aquí estudiados, pues se forman anillos quelato en cada caso, lo que lleva consigo una variación muy favorable de la entropía en el proceso de formación del complejo (efecto quelato), consiguiéndose, por tanto, un proceso termodinámicamente muy favorecido.

La secuencia de estabili**da**des obtenida experimentalmente es también explicable de forma teórica. En efecto, tomemos como complejo base para la comparación con los demás el --- HgAEDT, que posee tres anillos quelato de cinco eslabones cada uno (178). Si comparamos este complejo con el HgAPDT observamos que la única diferencia consiste en la presencia en éste del -- grupo metilo que sustituye a uno de los dos hidrógenos del puen**te** etilendiamina en el compuesto quelatante.

El único efecto reseñable del grupo metilo en la cadena, consiste en un efecto inductivo de desplazamiento de carga negativa hacia el átomo de nitrógeno, debido a la mayor elec**tr**onegatividad de éste, aumentando de esta manera el "poder" bá**s**ico (donador) de dicho átomo. Como ya sabemos, cuanto mayor -- sea la fuerza de un grupo ligante como base, tanto mayor es su tendencia a formar complejos estables, deduciéndose, por tanto, que el complejo HgAPDT debe tener, en teoría, una constante de estabilidad mayor que el complejo HgAEDT. La diferencia entre -- ambas estabili**da**des coincide con la esperada (un orden de magni**tud**) tal y como se reseñó en el apartado III.2.3.2. (178).

Si pasamos a comparar ahora los complejos HgAEDT y -- HgADCT observamos que el carácter muy básico del ADCT ($pK_1 = 11,78$) indica que la unión metal-ligando, en el quelato del -

ADCT, será más fuerte que la existente en el quelato HgAEDT, y por lo tanto la constante de formación del complejo HgADCT será superior a la del complejo HgAEDT.

Como ya vimos en el apartado III.2.3.4., el quelato -Hg(II)-AHEDT debe ser menos estable que el complejo Hg(II)-AEDT debido a la disminución en la afinidad por el hidrogenión, resultante del fuerte efecto inductivo del grupo etanólico, que se produce en el AHEDT cuando lo comparamos con el AEDT, lo que hace disminuir la afinidad del AHEDT por los iones metálicos.

Como es lógico, el complejo HgANT debe ser el menos estable de todos los estudiados, pues sólo posee cuatro átomos capaces de servir como átomos donadores, lo que se traducirá en un menor efecto de quelación del átomo central.

Por lo tanto, y resumiendo, podemos decir que la secuencia de estabilidades obtenida por nosotros, y que resulta ser:



coincide con la que podíamos predecir basándonos en las consideraciones teóricas expuestas.

Por último, y con respecto a la irregularidad del tramo comprendido entre las ramas ácida y básica de los complejos HgAEDT, HgAPDT y HgADCT, diremos que, si bien no se ha realizado un estudio exhaustivo de este fenómeno, ya que su aparición no impide en absoluto el cálculo del logaritmo de la constante de formación del complejo que se está estudiando, lo que constituye el objetivo principal de este trabajo, se pueden realizar algunas consideraciones que, si bien no permiten dar una explicación segura y definitiva del problema que nos ocupa, sí que -

arrojan alguna luz sobre él.

Así, y desechadas, como ya vimos, las posibilidades de una cinética lenta o de un comienzo de precipitación del hidróxido mercúrico o de la formación competitiva de un complejo entre el catión mercúrico y un ion del electrolito indiferente, podemos observar de las respectivas representaciones gráficas -- que esta irregularidad consiste en una disminución del valor -- del sumatorio $\sum_{1:1}$ con respecto al que teóricamente cabría esperar (a los pH en que ocurre este fenómeno).

Este sumatorio que como sabemos es igual a:

$$pHg + \log \alpha_{L(H)} + \log \left(\frac{[L^-(HgL)']}{[L']} \right)$$

siendo L el ligando que se considere en cada caso, se compone de dos términos que podemos considerar invariables y perfectamente definidos, para cada valor del pH. Estos son: $\log \alpha_{L(H)}$, ya que en su cálculo solamente influye el pH y éste se mide sin ningún problema con el pH-metro utilizado, y $\log ([L^-(HgL)'] / [L'])$, que, como se puede apreciar en las diferentes tablas de resultados experimentales, resulta ser siempre igual a cero en los casos donde $C_L = 2 C_{Hg}$, y adopta un valor fijo y constante cuando $C_L > 2 C_{Hg}$.

Por consiguiente, solamente el sumando pHg puede ser el responsable de esa disminución del sumatorio $\sum_{1:1}$, es decir el valor de pHg resulta ser menor que el que teóricamente deberíamos obtener (o lo que es igual, el potencial medido es mayor que el esperado). Ese aumento del potencial puede ser debido a varios fenómenos: que se produzca una elevación en la concentración de ion mercúrico en la disolución, lo que sólo puede ocurrir si la gota de mercurio metálico que utilizamos como elec--

trodo sufriera un proceso de oxidación química por el oxígeno residual que permanece disuelto (a pesar de trabajar en una atmósfera lo más inerte posible) favorecido por el aumento del pH, o bien que el potencial medido, en esa zona de pH, no sea totalmente correcto, ya sea debido a que el proceso de oxidación anteriormente mencionado perturbe la superficie del electrodo, o bien que se produzca una disminución de la reversibilidad del sistema estudiado, lo que haría que el potencial medido a intensidad nula fuera más positivo que el que cabría esperar. Naturalmente un estudio en profundidad sobre la reversibilidad del sistema utilizado en las condiciones de trabajo empleadas, para la zona de pH donde se produce la irregularidad, se sale del objetivo de la presente Memoria, por lo que a la vista de la perfecta concordancia de los valores obtenidos por nosotros, sin tener en cuenta este fenómeno, con los bibliográficos no se considera su existencia.

III.2.4.- Complejos de ligando mixto Hg(II)-ácidos aminopolicarboxílicos-amoniaco.

Ya hicimos notar, al comentar las propiedades del catión mercúrico, la marcada tendencia de dicho ion a unirse a los átomos de nitrógeno de una molécula determinada por ser donadores de electrones, con preferencia sobre otras especies atómicas con pares de electrones libres, y por tanto susceptibles de ser utilizadas en un enlace de coordinación.

Por otra parte, se ha comprobado en estudios sobre determinados agentes complejantes (108) que cuando el mercurio (II) era titulado potenciométricamente en presencia de varios tampones (amoniaco, imidazol, hexametilentetramina), las curvas

de valoración obtenidas no estaban de acuerdo con las constantes condicionales calculadas teóricamente. Una posible explicación a este fenómeno era que el quelato Hg(II)-complexona formado reaccionara con las bases de los tampones para formar complejos del tipo $(\text{Hg(II)})_x - (\text{ácido aminopolycarboxílico})_y - (\text{base del tampón utilizado en cada caso})_z$. Desde el punto de vista de la coordinación, estos complejos de ligando mixto son comparables con los conocidos complejos hidroxilados $(M)_m (L)_n (\text{OH})_j$.

Por consiguiente, podemos afirmar que en un gran número de valoraciones complexométricas de metales con diferentes agentes quelatantes, se formarán complejos de ligando mixto por reacción de un componente del tampón con el complejo quelato. Este componente del tampón puede influenciar una valoración de dos maneras diferentes: favorablemente al incrementar el valor de $\alpha_{M(L)}^{\text{mL}}$, y desfavorablemente al aumentar el valor de α_M . Estos efectos se ilustran de una manera muy clara mediante valoraciones potenciométricas.

Es conocida por todos la gran variedad de titulaciones complexométricas que se llevan a cabo en un medio tamponado con $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, por lo que hemos pensado en la gran utilidad que podría tener el conocimiento de las constantes condicionales de formación de los complejos $\text{Hg(II)-agentes complexométricos}$ en dicho medio. Para ello, y como hemos visto, es preciso disponer del valor de la constante aparente de formación de los posibles complejos de ligando mixto formados por los distintos quelatos y el amoníaco, siendo éste el objetivo principal que nos proponemos en el presente capítulo.

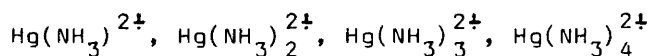
Como agentes quelatantes vamos a estudiar los mismos que ya presentamos en el capítulo anterior, y que son el AEDT, APDT, ADCT, AHEDT y ANT, con lo que todos los datos experimenta-

les concernientes a los sistemas Hg(II)-agente complejante serán los determinados por nosotros en dicho capítulo.

Las condiciones de experimentación serán, pues, idénticas a las utilizadas allí, es decir, $25 \pm 1^\circ\text{C}$ de temperatura y una fuerza iónica 0,1 M con KNO_3 . El electrodo con el que mediremos la actividad del catión mercúrico va a ser, como es natural, el mismo electrodo de gotas colgantes de mercurio metálico. Con ello conseguiremos que si existe algún error sistemático, derivado del método o del tipo de electrodo empleado en el cálculo de la constante aparente del sistema binario Hg(II)-que latante, vaya también incluido en las medidas realizadas con los sistemas ternarios. Como para calcular el valor de la constante del complejo de ligando mixto HgLNH_3 habrá que referirse, en cada caso, al correspondiente valor del complejo binario HgL , el cual ha sido calculado con idénticas condiciones experimentales y con el mismo electrodo, los posibles errores inherentes al método se verán compensados, con lo que los valores que se calculen de este modo corresponderán a resultados precisos.

Los datos correspondientes al catión mercúrico que son necesarios para proceder a los cálculos previos a la representación gráfica, concretamente las constantes de formación de sus complejos hidroxilados, están expuestos en el capítulo ---- III.2.3.

En medio amoniacal, el catión mercúrico forma los siguientes complejos:



con unas constantes de formación globales de (1):

$$K_{\text{Hg}(\text{NH}_3)}^{2+} = 10^{8,80}$$

$$K_{\text{Hg}(\text{NH}_3)_2}^{2+} = 10^{17,50}$$

$$K_{\text{Hg}(\text{NH}_3)_3}^{2+} = 10^{18,50}$$

$$K_{\text{Hg}(\text{NH}_3)_4}^{2+} = 10^{19,40}$$

Estos valores han sido determinados a fuerza iónica - 2M y a 25°C. Como ocurre que no existe modificación de la carga de estos complejos con relación al ion Hg^{2+} , podemos considerar que dichos valores son idénticos a los que corresponderían a -- fuerza iónica 0,1M.

Con estos datos podemos calcular $\alpha_{\text{Hg}(\text{OH}, \text{NH}_3)}$ a cada valor del pH (y por tanto de pNH_3). Este valor de pNH_3 será calculado sin más que aplicar un balance de concentraciones, ya -- que conocemos la concentración total inicial del tampón (C_A en la parte teórica), el pH en cada punto y las constantes de protonación del amoníaco a la temperatura y fuerza iónica en que -- estamos llevando a cabo las medidas. A fuerza iónica 0,1 M y a 25°C, el valor del logaritmo de la constante $K_{\text{NH}_4}^{\text{NH}_3, \text{H}}$ es (153): 9,37.

Con todos estos datos ya es posible calcular el valor de $[\text{Hg}^{2+}]$ en cada punto de la determinación, con lo que -- se podrá obtener el cociente:

$$\frac{[\text{HgL}]}{[\text{L}]}$$

siendo L cada uno de los agentes complejantes quelatantes utilizados en este estudio.

Una vez realizados estos cálculos ya podemos obtener todos los términos del primer miembro de la ecuación (68) para cada pareja de valores (E,pH) obtenidos experimentalmente.

III.2.4.1.- Complejos Hg(II)-Acido etilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético (AEDT)-NH₃.

Las concentraciones molares escogidas de las diferentes especies en solución han sido (no olvidemos que la relación estequiométrica del catión metálico con el ligando "principal" en este complejo es 1:1, y que el ligando secundario debe estar en gran exceso con respecto a él):

$$C_{Hg} = 10^{-4}M, C_{AEDT} = 2 \cdot 10^{-4}M, C_{(NH_4^+ + NH_3)} = 2 \cdot 10^{-2}M$$

Valorando una disolución de este tipo con KOH y midiendo su potencial con un electrodo de gota colgante de mercurio metálico, frente a un electrodo de calomelanos saturado, a diferentes pH, se obtienen los resultados experimentales recogidos en la tabla VIII.

En la figura 28 están representados los puntos experimentales de coordenadas pNH_3 y ξ_M , siendo:

$$-\frac{V_i}{V_t} \cdot C_{(NH_4^+ + NH_3)} = [NH_3^-] (1 + 10^{9,37} [H^+])$$

TABLA VIII

Determinación de la constante de formación del complejo de ligando mixto mercurio (II)-AEDT (ácido etilendiamino-N, N,N',N'-tetraacético)-NH₃, por medidas de potencial y de pH. (50 ml de solución donde $C_{Hg} = 10^{-4} M$, $C_{AEDT} = 2 \cdot 10^{-4} M$, $(\text{NH}_4^+ \text{NH}_3) = 2 \cdot 10^{-2} M$, $\mu = 0,1 M$ con KNO₃, $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH(ml)	pH	E(mV)	pHg	$\log \alpha_{Y(H)}$	$\log \left(\frac{[\text{HgY}']}{[\text{Y}']} \right)$	Σ_m	pNH ₃
0,00	3,46	254	12,10	9,74	0,00	21,84	7,61
0,42	3,69	240	12,58	9,25	"	21,83	7,38
0,75	4,01	221	13,22	8,59	"	21,81	7,07
0,90	4,20	209	13,63	8,20	"	21,83	6,88
1,02	4,45	192	14,20	7,70	"	21,90	6,63
1,17	4,77	169	14,98	7,06	"	22,04	6,31
1,22	4,96	154	15,49	6,68	"	22,17	6,12
1,30	5,18	138	16,03	6,26	"	22,29	5,90
1,35	5,42	120	16,64	5,80	"	22,44	5,66
1,40	5,65	103	17,22	5,38	"	22,60	5,43
1,46	5,82	90	17,66	5,08	"	22,74	5,26
1,54	6,02	76	18,14	4,75	"	22,88	5,06
1,64	6,21	63	18,58	4,45	"	23,03	4,87
1,71	6,45	47	19,12	4,10	"	23,22	4,63
1,86	6,70	31	19,66	3,77	"	23,43	4,38
2,00	6,89	19	20,07	3,54	"	23,61	4,20
2,22	7,09	7	20,47	3,31	"	23,78	4,00
2,55	7,29	-5	20,88	3,09	"	23,97	3,80
3,06	7,48	-16	21,25	2,88	"	24,13	3,62
4,54	7,81	-34	21,86	2,54	"	24,40	3,31
5,96	8,00	-44	22,20	2,35	"	24,55	3,14
8,76	8,24	-57	22,64	2,10	"	24,74	2,93
12,20	8,43	-67	22,98	1,92	"	24,90	2,78

Y = AEDT

$$\Sigma_m = \text{pHg} + \log \alpha_{\text{AEDT(H)}} + \log \left(\frac{[\text{HgAEDT}]'}{[\text{AEDT}']} \right)$$

Como se deduce del análisis de dicha curva, sólomente se pone en evidencia la existencia del complejo HgAEDTNH_3 , ya - que obtenemos una parte de ella que se confunde con una recta - de pendiente (-1). La abscisa del punto de intersección de esta recta con la paralela al eje de abscisas, que tenga por ordenada el valor deducido con este mismo método en el apartado III.2.3. 1., del $\log K_{\text{HgAEDT}}^{\text{Hg,AEDT}}$, es decir 21,55, será el logaritmo de la - constante aparente de formación del complejo de ligando mixto - que estamos tratando. Por tanto tendremos que:

$$\log K_{\text{HgAEDTNH}_3}^{\text{HgAEDT,NH}_3} = 6,25$$

Podemos apreciar también que a valores de pNH_3 muy ba- jos comienzan a aparecer puntos experimentales de ordenada me- nor a la que deberían tener según la curva teórica que hemos -- visto en el apartado II.2.1.4.1., si bien existen suficientes - puntos situados en la curva experimental obtenida, que sirven - para determinar el valor del $\log K_{\text{HgYNH}_3}^{\text{HgY,NH}_3}$, y que constituyen la condición suficiente y necesaria para una buena determinación.

Vamos a aplicar a continuación el método matemático - que se expuso en el apartado II.2.1.4.2., y que, como se recor- dará, se basa en un tratamiento por cálculo de la expresión que relaciona el coeficiente de reacciones colaterales del complejo Hg(II) -ligando principal (HgAEDT en este caso) con las constan- tes de formación de todos los complejos mixtos que se hayan de- tectado (incluyéndose en estos los complejos ácidos y básicos - del tipo HgAEDTH_i y HgAEDT(OH)_j). Como ya vimos, el valor de la

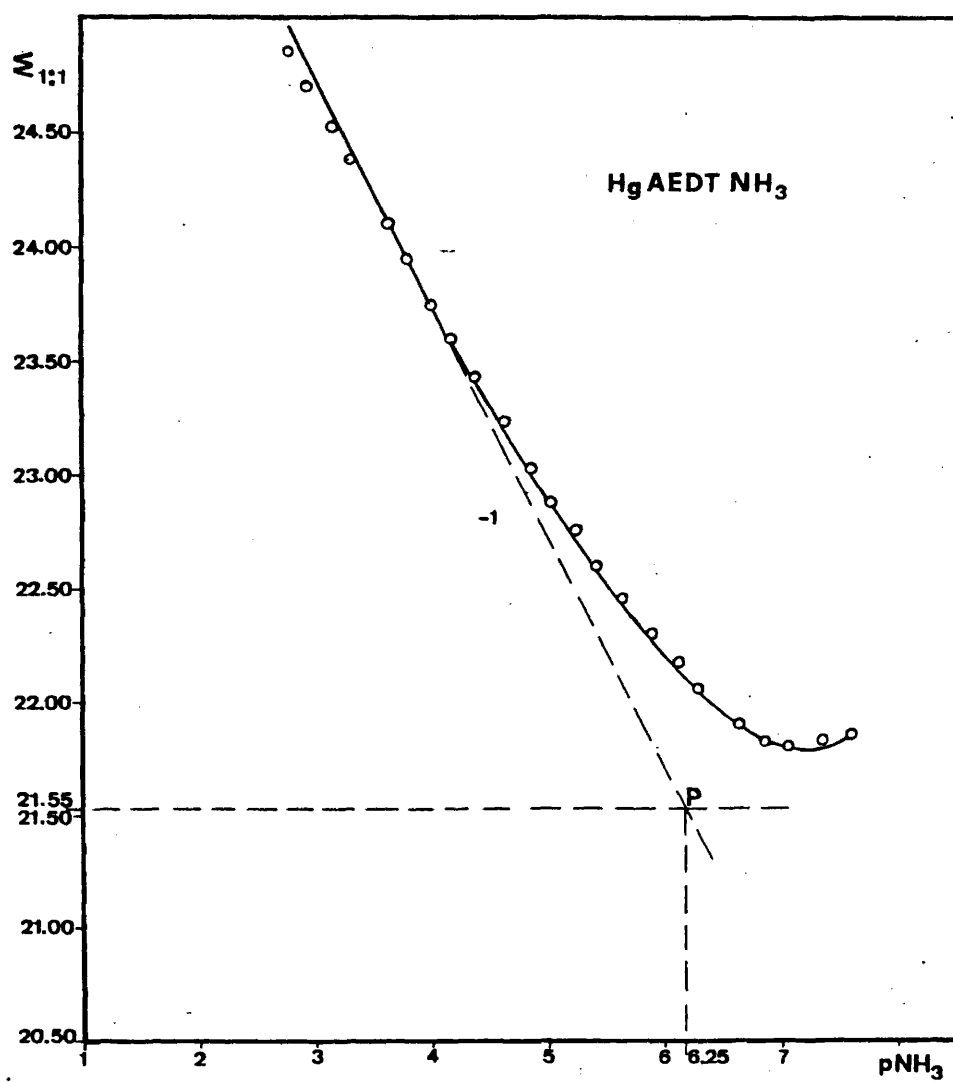


Fig.28.-Determinación de constantes de formación de complejos de ligando mixto $Hg(II)$ -AEDT- NH_3 , mediante medidas de potencial y pH.

constante buscada se obtendrá cuando, en un rango de pH suficiente, exista un valor relativamente constante.

Vamos pues, a calcular los valores del $\log K_{\text{HgY, NH}_3}^{\text{HgY, NH}_3}$ en un cierto intervalo de pNH_3 , a partir de los resultados experimentales recogidos en la tabla VIII.

Para $\text{pH} = 6,89$ obtenemos, gracias a la medida del potencial a ese pH, unos parámetros de:

$$\text{pHg} = 20,07; \quad \log \alpha_{\text{AEDT(H)}} = 3,54; \quad \text{pNH}_3 = 4,20$$

Utilizando el valor de $\log K_{\text{HgAEDT}}^{\text{Hg, AEDT}}$ reseñado en el apartado III.2.3.1., y que es de 21,55, podemos calcular, para ese pH, el valor de $\log \alpha_{\text{HgAEDT(H, OH, NH}_3)}$:

$$\log \alpha_{\text{HgAEDT(H, OH, NH}_3)} = \text{pHg} + \log \alpha_{\text{AEDT(H)}} + \log \left(\frac{[\text{HgY}']}{[\text{Y}']} \right) - \log K_{\text{HgAEDT}}^{\text{Hg, AEDT}}$$

sustituyendo los valores se obtiene:

$$\log \alpha_{\text{HgAEDT(H, OH, NH}_3)} = 2,06$$

Como además sabemos que:

$$\begin{aligned} K_{\text{HgAEDT, NH}_3}^{\text{HgAEDT, NH}_3} &= \frac{\alpha_{\text{HgAEDT(H, OH, NH}_3)}^{-1} \cdot K_{\text{HgYH}}^{\text{HgY, H}} \cdot [\text{H}^+]^{-1} \cdot K_{\text{HgYOH}}^{\text{HgY, -H}} \cdot [\text{H}^+]^{-1}}{[\text{NH}_3]} \\ &= \frac{10^{2,06} \cdot 1 \cdot 10^{3,40} \cdot 10^{-6,89} \cdot 10^{-9,55} \cdot 10^{6,89}}{10^{-4,20}} \\ &= 10^{6,26} \end{aligned}$$

Siguiendo un cálculo análogo al empleado anteriormente, se obtiene un valor del $\log \alpha_{\text{HgAEDT}(\text{H}, \text{OH}, \text{NH}_3)}$, para $\text{pH} = 7,09$, de 2,23. Por lo tanto, el valor del $\log K_{\text{HgAEDT}, \text{NH}_3}^{\text{HgAEDT}, \text{NH}_3}$ será ahora de 6,23 (en ese punto $\text{pNH}_3 = 4,00$).

A $\text{pH} = 7,29$ le corresponde un valor de pNH_3 de 3,80. En este caso el $\log K_{\text{HgAEDT}, \text{NH}_3}^{\text{HgAEDT}, \text{NH}_3}$ resulta ser de 6,22.

El valor medio de $\log K_{\text{HgY}, \text{NH}_3}^{\text{HgY}, \text{NH}_3}$ que se ha obtenido es entonces de 6,24. Como podemos observar, los valores obtenidos por este método totalmente matemático, son plenamente acordes -- con los conseguidos mediante el tratamiento gráfico del problema, lo que constituye una prueba más de la completa validez de la determinación realizada.

Se ha realizado una serie de cinco medidas de este -- sistema obteniéndose unos resultados de:

Serie nº	$\log K_{\text{HgAEDT}, \text{NH}_3}^{\text{HgAEDT}, \text{NH}_3}$	\bar{x}	σ_{n-1}	s_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot s_m$
1	6,25				
2	6,20				
3	6,25	6,25	0,036	0,016	$6,25 \pm 0,05$
4	6,27				
5	6,30				

En este estudio estadístico, idéntico al realizado para los sistemas binarios, se obtiene una precisión de $\pm 0,05$ -- que, como vemos, resulta mayor que la conseguida para el sistema HgAEDT. Esto es así siempre y cuando consideremos el valor -- de 21,55 del $\log K_{\text{HgAEDT}}^{\text{HgAEDT}}$ como un valor fijo y sin error, en el cual nos basaremos siempre para tomar la recta paralela al eje de abscisas, cuyo punto de intersección con la tangente a la curva de pendiente (-1) nos permitirá calcular el $\log K_{\text{HgAEDT}, \text{NH}_3}^{\text{HgAEDT}, \text{NH}_3}$.

Sin embargo, como para calcular el logaritmo de la constante de formación del complejo de ligando mixto hemos tenido que basarnos en el valor del $\log K_{\text{HgAEDT}}^{\text{Hg,AEDT}}$, y éste viene afectado por una imprecisión que, como calculamos en el apartado III.2.3.1., resulta ser de $\pm 0,07$, la precisión mínima de la determinación -- (o el máximo error) se obtendrá del siguiente modo: tomando la serie que nos proporciona un valor de $\log K_{\text{HgAEDTNH}_3}^{\text{HgAEDT,NH}_3}$ más pequeño, y cortando la recta de pendiente (-1) que forman los puntos de esta serie con la paralela al eje de abscisas de ordenada el valor máximo posible, que es $21,55 \pm 0,07 = 21,62$, tendríamos el valor mínimo que podríamos obtener del $\log K_{\text{HgYNH}_3}^{\text{HgY,NH}_3}$. Este resulta ser de (recta (1) de la figura 29):

$$\text{Valor mínimo posible de } \log K_{\text{HgAEDTNH}_3}^{\text{HgAEDT,NH}_3} = 6,12$$

Si a su vez escogemos la serie de puntos con la que hemos determinado el valor más alto de la serie de cinco experiencias del $\log K_{\text{HgYNH}_3}^{\text{HgY,NH}_3}$, y tomamos la abscisa del punto de intersección de la tangente a esta curva de pendiente (-1), y de la paralela al eje de abscisas cuya ordenada sea el valor más bajo posible, dado por la precisión del $\log K_{\text{HgAEDT}}^{\text{Hg,AEDT}}$, y que es $21,55 - 0,07 = 21,48$, obtendremos el valor máximo posible de $\log K_{\text{HgAEDTNH}_3}^{\text{HgAEDT,NH}_3}$ (recta (2) de la figura 29). Este es de:

$$\text{Valor máximo posible de } \log K_{\text{HgAEDTNH}_3}^{\text{HgAEDT,NH}_3} = 6,37$$

Como vemos la media de los dos es 6,25. Por lo tanto, combinando las imprecisiones de las determinaciones de las constantes de formación de los complejos de ligando mixto y binario, nos resulta un error máximo de $\pm 0,12$ (precisión mínima).

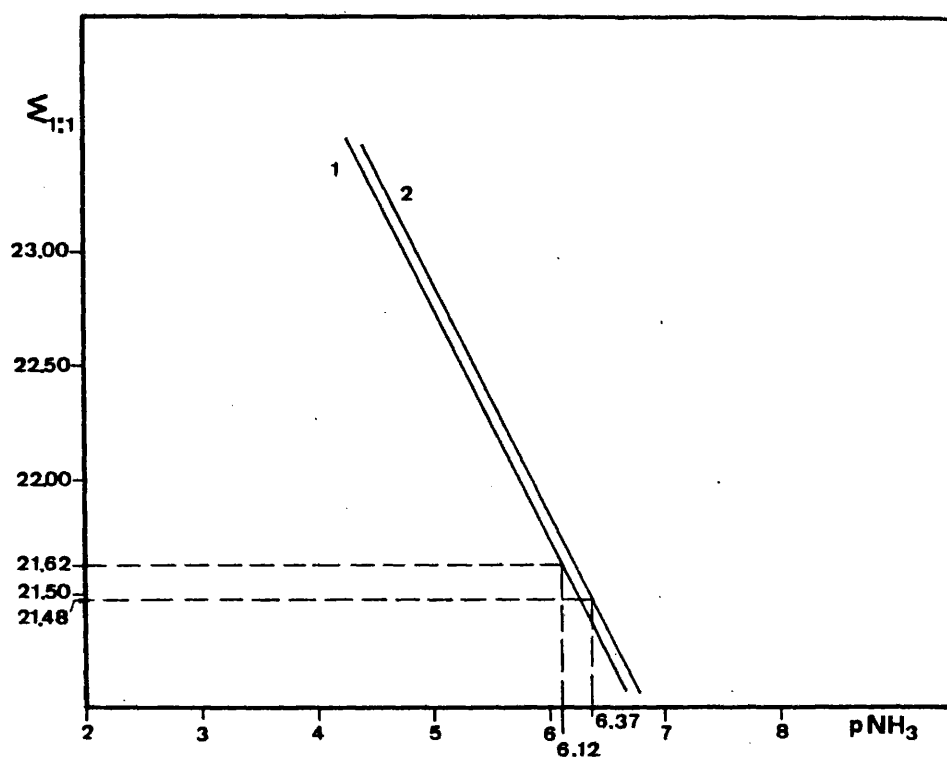


Fig.29. 1.- Recta de pendiente (-1) formada por los puntos experimentales de la serie de medidas que nos proporciona un valor de $\log K_{HgY, NH_3}^{HgY, NH_3} = 6,20$ (valor mínimo obtenido en la serie de cinco determinaciones).

2.- Recta de pendiente (-1) tangente a la curva obtenida en la serie de medidas con la que conseguimos un valor de $\log K_{HgY, NH_3}^{HgY, NH_3} = 6,30$ (valor máximo obtenido en las cinco experiencias efectuadas).

Resumiendo, si consideramos únicamente el valor de --
21,55 para el $\log K_{\text{HgAEDT}}^{\text{Hg,AEDT}}$ tendríamos:

$$\log K_{\text{HgAEDTNH}_3}^{\text{HgAEDT,NH}_3} = 6,25 \pm 0,05$$

mientras que si consideramos para el $\log K_{\text{HgAEDT}}^{\text{Hg,AEDT}}$ el valor de --
 $21,55 \pm 0,07$, obtendríamos para la constante con el error máximo global, calculado a partir de las dos precisiones (la del --
complejo de ligando mixto y la del binario) por separado, un valor de:

$$\log K_{\text{HgAEDTNH}_3}^{\text{HgAEDT,NH}_3} = 6,25 \pm 0,12$$

Como puede apreciarse, el error total corresponde a --
la suma de los errores de las dos determinaciones.

La ecuación teórica de la curva $\Sigma_M = f(\text{pNH}_3)$, que --
coincide con la experimental, excepto en los puntos con un va--
lor de pNH_3 más bajo, será pues:

$$\begin{aligned} \Sigma_M &= 21,55 + \log(1 + 10^{3,40} [\text{H}^+] + 10^{-9,55} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{6,25} [\text{NH}_3]) = \\ &= f(\text{pNH}_3) \end{aligned}$$

ya que Σ_M puede escribirse también como:

$$\Sigma_M = \log K_{\text{HgY}}^{\text{Hg,Y}} + \log \alpha_{\text{HgY}(\text{H,OH,NH}_3)}$$

III.2.4.2.- Complejos Hg(II)-Acido 1,2-propilendiamino-N,N,N',
N'-tetraacético (APDT)-NH₃.

Hemos escogido como concentraciones molares de las tres especies en solución los valores siguientes:

$$C_{\text{Hg}} = 10^{-4} \text{ M}; \quad C_{\text{APDT}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}; \quad (\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3) = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Con ayuda del electrodo de gotas de mercurio, y midiendo el potencial del sistema formado por una solución de este tipo, a distintos pH, obtenemos, aplicando los cálculos pertinentes, las columnas expuestas en la tabla IX.

Representando en ordenadas los valores de Σ_m obtenidos para este sistema, y en abscisas los de pNH_3 , tenemos la curva experimental dibujada en la figura 30, donde:

$$\Sigma_m = \text{pHg} + \log \alpha_{\text{APDT}(\text{H})} + \log \left(\frac{[\text{HgAPDT}]'}{[\text{APDT}']} \right)$$

El análisis de la curva definida por estos puntos permite deducir que únicamente se forma el complejo de ligando mixto HgAPDTNH_3 .

El valor del logaritmo de la constante de formación de este complejo, el cual nos viene dado por la abcisa del punto de corte de la tangente a la curva de pendiente (-1) con la paralela al eje de abscisas de ordenada $22,58 (\log K_{\text{Hg,APDT}}^{\text{Hg,APDT}})$, es:

$$\log K_{\text{HgAPDTNH}_3}^{\text{HgAPDT,NH}_3} = 6,00$$

El valor obtenido gráficamente puede calcularse igualmente mediante el procedimiento matemático ya explicado. Los resultados figuran en la tabla X. Para la realización de la misma se han empleado los parámetros experimentales recogidos en la -

TABLA IX

Determinación de la constante de formación del complejo de ligando mixto mercurio (II)-APDT (ácido 1,2-propilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético)-NH₃, mediante medidas de potencial y de pH.

(50 ml de solución donde $C_{Hg} = 10^{-4} M$, $C_{APDT} = 2 \cdot 10^{-4} M$, $(\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3) = 2 \cdot 10^{-2} M$, $\mu = 0,1 M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH(ml)	pH	E(mV)	pHg	$\log \alpha_{R(H)}$	$\log \left(\frac{[\text{HgR}]'}{[\text{R}']} \right)$	Σ_m	pNH ₃
0,00	3,74	222	13,19	9,64	0,00	22,83	7,33
0,10	3,90	213	13,49	9,30	"	22,79	7,17
0,20	4,11	200	13,93	8,86	"	22,79	6,96
0,28	4,31	187	14,37	8,45	"	22,82	6,76
0,36	4,56	171	14,92	7,94	"	22,86	6,51
0,41	4,88	150	15,63	7,31	"	22,94	6,19
0,45	5,08	136	16,10	6,91	"	23,01	5,99
0,48	5,29	120	16,64	6,51	"	23,15	5,78
0,50	5,48	106	17,12	6,16	"	23,28	5,59
0,55	5,71	89	17,70	5,74	"	23,44	5,36
0,60	5,90	75	18,17	5,42	"	23,59	5,17
0,63	6,14	58	18,75	5,03	"	23,78	4,93
0,70	6,34	45	19,19	4,74	"	23,93	4,74
0,78	6,50	34	19,56	4,52	"	24,08	4,58
0,90	6,72	20	20,03	4,23	"	24,26	4,36
1,10	6,93	7	20,47	3,98	"	24,45	4,15
1,60	7,19	-8	20,98	3,69	"	24,67	3,89
2,10	7,38	-20	21,39	3,49	"	24,88	3,71
3,10	7,60	-32	21,80	3,26	"	25,06	3,50
4,54	7,80	-43	22,17	3,05	"	25,22	3,32
5,62	8,00	-54	22,54	2,85	"	25,39	3,13
7,00	8,20	-65	22,92	2,64	"	25,56	2,95

R = APDT

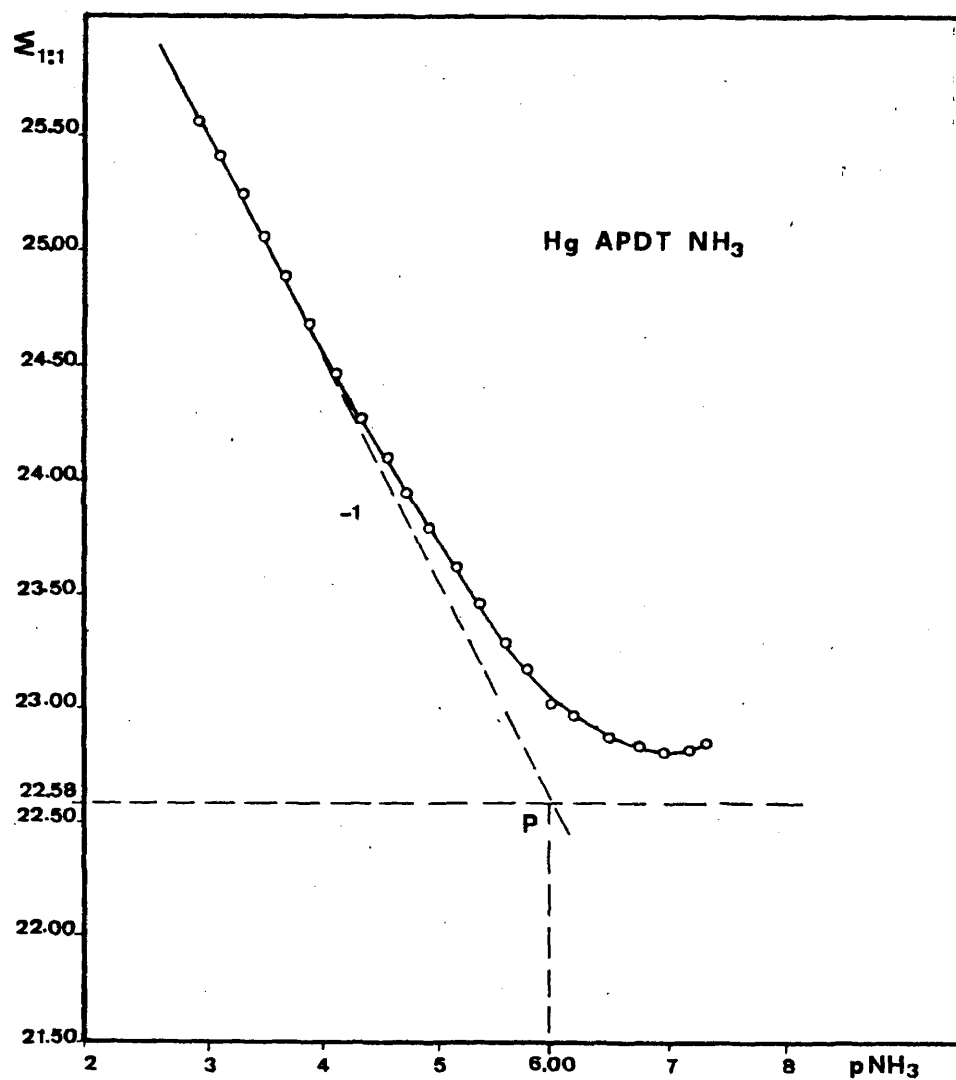


Fig.30.-Determinación de constantes de formación de complejos de ligando mixto Hg(II)-APDT-NH_3 , mediante medidas de potencial y pH.

tabla IX.

TABLA X

Determinación por cálculo matemático de la constante $K_{\text{HgAPDT}, \text{NH}_3}$, a partir de los datos experimentales de la tabla IX.

pH	pNH ₃	$\log K_{\text{HgAPDT}, \text{NH}_3}$
6,93	4,15	6,01
7,19	3,89	5,98
7,38	3,71	6,01
7,60	3,50	5,98
7,80	3,32	5,96
8,00	3,13	5,94

El valor medio de $\log K_{\text{HgAPDT}, \text{NH}_3}$ es 5,98.

Por lo tanto comprobamos que los dos métodos de determinación dan resultados comparables.

La ecuación de la curva calculada según los valores determinados anteriormente es:

$$\Sigma_m = 22,58 + \log(1 + 10^{3,60} [\text{H}^+] + 10^{-10,05} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{6,00} [\text{NH}_3]) = f(\text{pNH}_3)$$

Los resultados conseguidos en una serie de cinco experiencias, con idénticas condiciones experimentales, han sido:

Serie nº	$\log K_{\text{HgAPDTNH}_3}^{\text{HgAPDT, NH}_3}$	\bar{x}	σ_{n-1}	s_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot s_m$
1	6,00				
2	5,98				
3	6,00	5,98	0,020	0,009	$5,98 \pm 0,03$
4	5,95				
5	5,98				

con un factor t de STUDENT de 2,776 (margen de confianza del -- 95%).

Si tenemos en cuenta el error con que hemos determina-- do el valor de $\log K_{\text{HgAPDT}}^{\text{Hg, APDT}}$, el cual nos fijará la ordenada de la paralela al eje de abscisas que utilizamos para obtener la -- constante del complejo de ligando mixto, y realizando un trata-- miento análogo al detallado para el sistema HgAEDTNH_3 en el --- apartado III.2.4.1., obtendríamos un error máximo en la determi-- nación de $\pm 0,07$, luego:

$$\log K_{\text{HgAPDTNH}_3}^{\text{HgAPDT, NH}_3} = 5,98 \pm 0,07$$

III.2.4.3.- Complejos Hg(II)-Acido trans-1,2-diamino-ciclohe--- xan-N,N',N'-tetraacético (ADCT)-NH₃.

Como es lógico, los valores de los logaritmos de las constantes de protonación sucesivas del ADCT serán los mismos -- que los utilizados en el apartado III.2.3.3. (valores determina-- dos a 25°C y $\mu = 0,1\text{M}$ con KNO_3).

Hemos escogido como concentraciones molares iniciales de las tres especies en solución:

$$C_{Hg} = 10^{-4}M; \quad C_{ADCT} = 2 \cdot 10^{-4}M; \quad (\sum^{-}NH_4 + \sum^{-}NH_3) = 2 \cdot 10^{-2}M$$

Los valores experimentales obtenidos durante la valoración, y los parámetros calculados a partir de ellos, se encuentran en la tabla XI.

En la figura 31 se encuentran representados los puntos experimentales de coordenadas pNH_3 y \sum_m , siendo:

$$\sum_m = pHg + \log \alpha_{ADCT(H)} + \log \left(\frac{\sum^{-}(HgADCT)'}{\sum^{-}ADCT'} \right)$$

El análisis de la curva definida por estos puntos permite deducir que solamente se forma el complejo de ligando mixto $HgADCTNH_3$. También podemos observar que los puntos que corresponden a los valores más bajos de pNH_3 no se sitúan en la zona de la curva que deberían ocupar teóricamente.

El $\log K_{HgADCTNH_3}^{HgADCT, NH_3}$ es igual a la abcisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (-1) con la paralela al eje de abcisas de ordenada 23,74

$$\log K_{HgADCTNH_3}^{HgADCT, NH_3} = 5,50$$

Aplicando el método matemático de determinación de constantes de estabilidad de complejos de ligando mixto de este tipo, calculamos los datos expuestos en la tabla XII.

TABLA XI

Determinación de la constante de formación del complejo de ligando mixto mercurio (II)-ADCT (ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético)-NH₃, por medidas de potencial y de pH.

(50 ml de solución donde $C_{Hg} = 10^{-4} M$, $C_{ADCT} = 2 \cdot 10^{-4} M$, $(\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3) = 2 \cdot 10^{-2} M$, $\mu = 0,1 M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH(ml)	pH	E(mV)	pHg	$\log \alpha_{Z(H)}$	$\log \left(\frac{[Z(HgZ)]}{[Z] \cdot [Z']}] \right)$	Σ_m	pNH ₃
0,00	3,92	206	13,73	10,32	0,00	24,05	7,15
0,07	4,00	201	13,90	10,13	"	24,03	7,07
0,15	4,12	193	14,17	9,86	"	24,03	6,95
0,20	4,29	182	14,54	9,49	"	24,03	6,78
0,25	4,52	168	15,02	9,00	"	24,02	6,55
0,32	4,81	149	15,66	8,40	"	24,06	6,26
0,35	4,99	138	16,03	8,04	"	24,07	6,08
0,38	5,14	129	16,34	7,75	"	24,09	5,93
0,42	5,34	116	16,78	7,36	"	24,14	5,73
0,46	5,51	105	17,15	7,05	"	24,20	5,56
0,53	5,77	88	17,73	6,58	"	24,31	5,30
0,60	6,03	70	18,34	6,14	"	24,48	5,04
0,68	6,28	54	18,88	5,76	"	24,64	4,80
0,74	6,51	40	19,36	5,44	"	24,80	4,56
0,80	6,70	28	19,76	5,20	"	24,96	4,38
0,87	6,87	18	20,10	5,00	"	25,10	4,21
0,95	7,02	9	20,41	4,82	"	25,23	4,06
1,10	7,21	-2	20,78	4,61	"	25,39	3,87
1,32	7,41	-14	21,19	4,40	"	25,59	3,67
1,74	7,63	-27	21,63	4,17	"	25,80	3,46
2,42	7,86	-38	22,00	3,93	"	25,93	3,24
3,02	8,01	-46	22,27	3,78	"	26,05	3,10
4,14	8,20	-54	22,54	3,58	"	26,12	2,93
6,00	8,41	-62	22,81	3,37	"	26,18	2,75

Z = ADCT

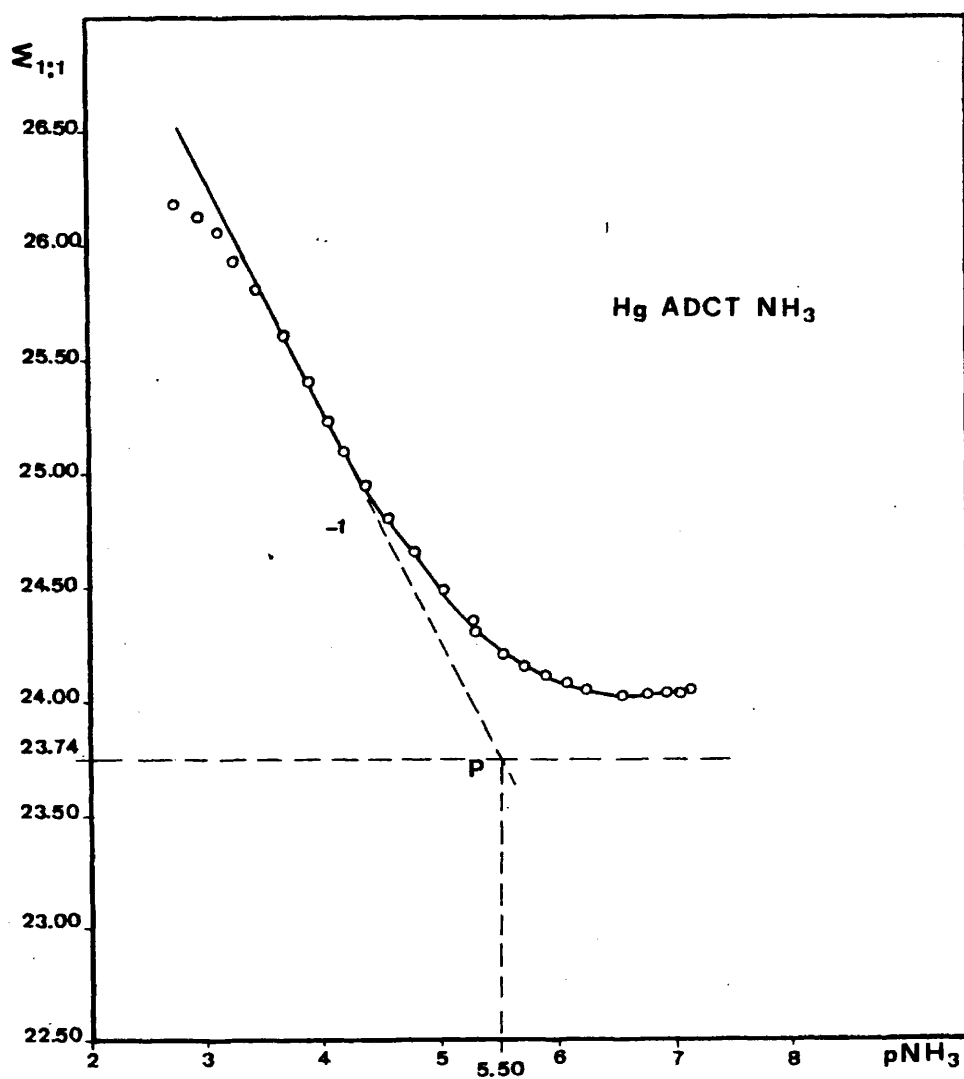


Fig. 31.-Determinación de constantes de formación de complejos de ligando mixto Hg(II)-ADCT-NH_3 , mediante medidas de potencial y pH.

TABLA XII

Determinación por cálculo matemático de la constante $K_{\text{HgADCT,NH}_3}$, a partir de los datos experimentales de la tabla XI.

pH	pNH ₃	$\log K_{\text{HgADCT,NH}_3}$
6,87	4,21	5,55
7,02	4,06	5,54
7,21	3,87	5,51
7,41	3,68	5,52
7,63	3,46	5,52

Estos resultados nos proporcionan un valor medio de $\log K_{\text{HgADCT,NH}_3}$ igual a 5,53. Como puede apreciarse, difiere -- muy poco del determinado gráficamente.

Los valores de $\log K_{\text{HgADCT,NH}_3}$ obtenidos gráficamente en cinco experiencias idénticas y consecutivas han sido:

Serie nº	$\log K_{\text{HgADCT,NH}_3}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	5,50				
2	5,55				
3	5,52	5,50	0,037	0,017	$5,50 \pm 0,05$
4	5,45				
5	5,50				

para un 5% de incertidumbre (t de STUDENT = 2,776).

Considerando la precisión con que viene afectado el --

valor de $\log K_{\text{HgADCT}}^{\text{Hg,ADCT}}$ ($\pm 0,05$), y siguiendo un razonamiento similar al efectuado para el complejo HgAEDTNH_3 (apartado III.2.4.1), obtenemos el valor del $\log K_{\text{HgADCTNH}_3}^{\text{HgADCT,NH}_3}$ con la precisión mínima que podemos conseguir, tomando en cuenta los dos errores con que vienen afectados por separado los logaritmos de las constantes de formación de los complejos binario y mixto respectivamente. Resulta:

$$\log K_{\text{HgADCTNH}_3}^{\text{HgADCT,NH}_3} = 5,50 \pm 0,10$$

La ecuación teórica de la curva calculada según los valores evaluados anteriormente es:

$$\Sigma_m = 23,74 \pm \log (1 + 10^{3,60} [\text{H}^+] + 10^{5,50} [\text{NH}_3]) = f(\text{pNH}_3)$$

Los puntos experimentales estarían situados sobre esta curva teórica en la zona que sirve para determinar el valor del logaritmo de la constante. Por consiguiente, el ajuste de dichos puntos a esta curva es satisfactorio.

III.2.4.4.- Complejos Hg(II)-Acido N²(2-hidroxietil)etilendiamino-N,N'-triacético (AHEDT)-NH₃.

Como vimos en el apartado III.2.3.4., como consecuencia de que podía descartarse la posibilidad de formación de complejos de estequiometría distinta a la 1:1, habíamos calculado la constante de formación del complejo binario HgAHEDT utilizando una relación de concentraciones molares iniciales de -----
 $C_{\text{Hg}}/C_{\text{AHEDT}} = 1/40$.

Como consecuencia de esto, hemos introducido en este caso una variación con respecto al estudio de los anteriores -- complejos de ligando mixto. Hemos empleado en esta ocasión unas concentraciones iniciales de las tres especies en disolución de:

$$C_{\text{Hg}} = 10^{-4} \text{ M}; \quad C_{\text{AHEDT}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \quad C_{(\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3)} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Si bien habría podido emplearse una relación de concentraciones idéntica a las utilizadas anteriormente ($C_{(\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3)} = 100 C_{\text{AHEDT}} = 200 C_{\text{Hg}}$), hemos preferido seguir el mismo criterio que el empleado en la determinación de la constante del complejo binario ya que, como vimos, sóloamente habrá que tener en cuenta esta diferencia en el cálculo del cociente:

$$\log \left(\frac{[\text{HgAHEDT}]'}{[\text{AHEDT}']}\right)$$

que será igual a:

$$\log \left(\frac{\frac{V_i}{V_t} C_{\text{Hg}} - [\text{Hg}']}{(C_{\text{AHEDT}} - C_{\text{Hg}}) - \frac{V_i}{V_t} + [\text{Hg}']}\right)$$

donde $[\text{Hg}'] = [\text{Hg}^{2+}] \cdot \alpha_{\text{Hg}(\text{OH}, \text{NH}_3)}$.

Utilizando el electrodo de gotas de mercurio metálico como electrodo indicador del potencial a distintos pH, obtenemos los datos experimentales expuestos en la tabla XIII, con los que calculamos todos los términos del sumatorio:

$$\Sigma_m = \text{pHg} + \log \alpha_{\text{AHEDT}(\text{H})} + \log \left(\frac{[\text{HgAHEDT}]'}{[\text{AHEDT}']}\right)$$

así como el valor de pNH_3 a cada pH.

TABLA XIII

Determinación de la constante de estabilidad del complejo mercurio (II)-AHEDT (ácido N'-(2-hidroxietil)etilendiamino-N,N,N'-triacético)-NH₃, por medidas de potencial y de pH.
 (50 ml de solución donde $C_{Hg} = 10^{-4} M$, $C_{AHEDT} = 4 \cdot 10^{-3} M$, $C_{(NH_4^+ + NH_3)} = 2 \cdot 10^{-2} M$, $\mu = 0,1 M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

HNO ₃ (ml)	pH	E (mV)	pHg	log $\alpha_{T(H)}$	$\log \left(\frac{[HgT]^-}{[T]^-} \right)$	Σ_m	pNH ₃
0,00	8,57	-70	23,09	1,26	-1,59	22,76	2,56
1,10	8,39	-61	22,78	1,44	"	22,63	2,73
1,94	8,20	-50	22,41	1,62	"	22,44	2,91
2,55	8,00	-39	22,03	1,82	"	22,26	3,11
2,96	7,79	-27	21,63	2,02	"	22,06	3,31
3,26	7,59	-16	21,25	2,22	"	21,88	3,51
3,50	7,29	2	20,64	2,53	"	21,58	3,81
3,64	7,05	16	20,17	2,77	"	21,35	4,05
3,71	6,85	28	19,76	2,98	"	21,15	4,25
3,82	6,65	39	19,39	3,18	"	20,98	4,45
3,92	6,48	49	19,05	3,37	"	20,83	4,62
4,07	6,27	62	18,61	3,60	"	20,62	4,83
4,30	6,03	77	18,10	3,87	"	20,38	5,08
4,57	5,80	90	17,66	4,16	"	20,23	5,31
4,94	5,60	103	17,22	4,43	"	20,06	5,51
5,28	5,39	116	16,78	4,73	"	19,92	5,72
5,70	5,18	130	16,31	5,06	"	19,78	5,94
6,10	4,98	143	15,86	5,40	"	19,67	6,14
6,46	4,79	155	15,46	5,74	"	19,61	6,33
6,80	4,58	169	14,98	6,13	"	19,52	6,54
7,17	4,30	186	14,41	6,66	"	19,48	6,83
7,48	4,09	199	13,97	7,08	"	19,46	7,04
7,76	3,91	211	13,56	7,44	"	19,41	7,22
8,13	3,70	223	13,15	7,87	"	19,43	7,40

T = AHEDT

Todos estos resultados se encuentran expuestos en la misma tabla XIII.

En la figura 32 hemos representado los puntos experimentales de coordenadas pNH_3 y ΣM . Como puede deducirse del -- análisis de esta curva, sólomente se pone de manifiesto la existencia del complejo de ligando mixto HgAHEDTNH_3 .

La abcisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (-1) con la paralela al eje de abcisas de ordenada 19,37 nos proporcionará el $\log K_{\text{HgAHEDTNH}_3}^{\text{HgAHEDT, NH}_3}$:

$$\log K_{\text{HgAHEDTNH}_3}^{\text{HgAHEDT, NH}_3} = 6,02$$

Aplicando el método de cálculo matemático de determinación de constantes, obtenemos los resultados expuestos en la tabla XIV:

TABLA XIV

Determinación por cálculo matemático de la constante $K_{\text{HgAHEDTNH}_3}^{\text{HgAHEDT, NH}_3}$, a partir de los datos experimentales de la tabla XIII.

pH	pNH_3	$\log K_{\text{HgAHEDTNH}_3}^{\text{HgAHEDT, NH}_3}$
8,39	2,73	5,99
8,20	2,91	5,98
8,00	3,11	6,00
7,79	3,31	6,00
7,59	3,51	6,02
7,29	3,81	6,01
7,05	4,05	6,03

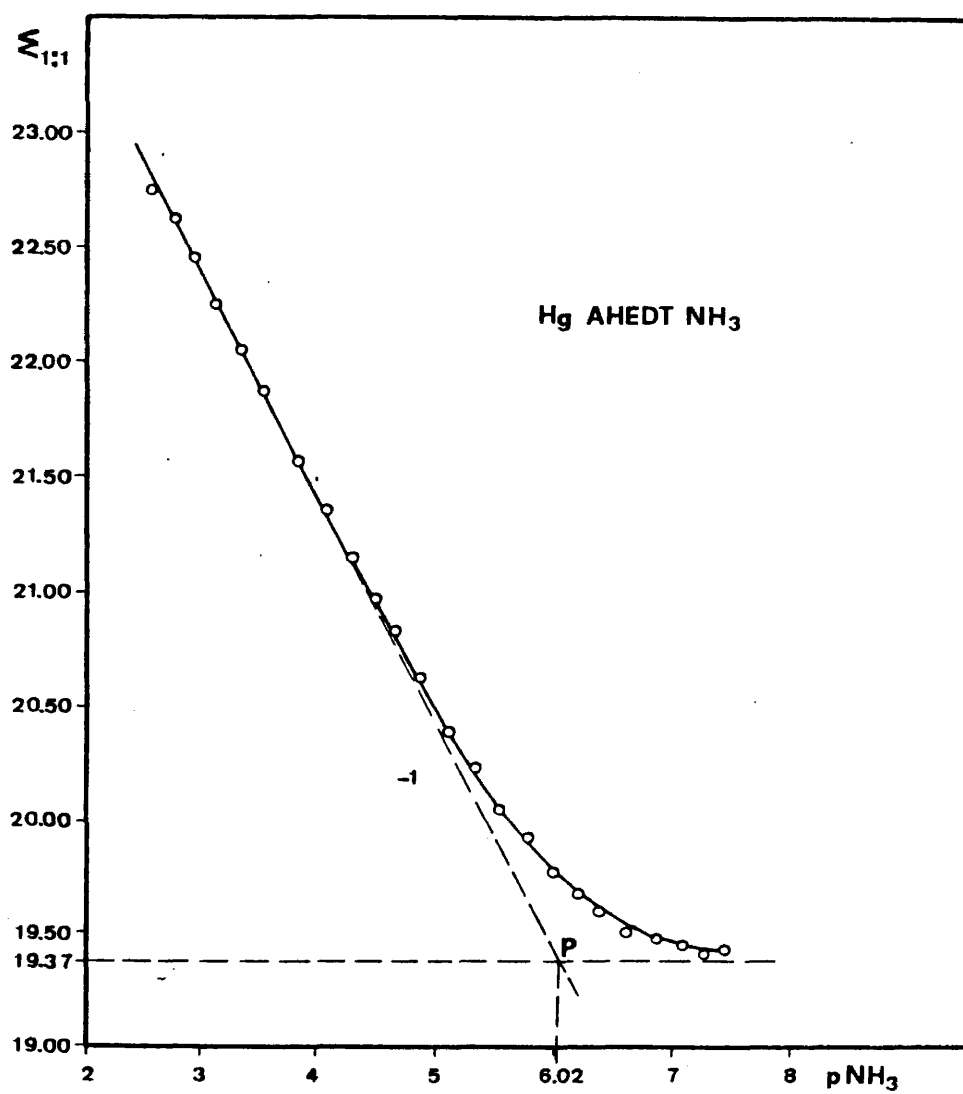


Fig. 32.—Determinación de constantes de formación de complejos de ligando mixto $Hg(II)$ -AHEDT- NH_3 mediante medidas de potencial y de pH

resultándonos un valor medio de $\log K_{\text{HgAHEDT}, \text{NH}_3}$ de 6,00, el cual coincide prácticamente con el determinado por el método gráfico.

Los valores de $\log K_{\text{HgAHEDT}, \text{NH}_3}$ obtenidos gráficamente en cinco experiencias idénticas y consecutivas han sido:

Serie nº	$\log K_{\text{HgAHEDT}, \text{NH}_3}$	\bar{x}	σ_{n-1}	s_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot s_m$
1	6,02				
2	5,98				
3	6,10	6,02	0,046	0,020	6,02 \pm 0,06
4	6,00				
5	6,02				

utilizando un factor de STUDENT para un margen de confianza del 95% ($t = 2,776$).

Considerando la precisión con que hemos determinado el valor de $\log K_{\text{HgAHEDT}} (\pm 0,04)$, y siguiendo el mismo razonamiento que hemos aplicado a los sistemas estudiados precedentemente (ver apartado III.2.4.1.), obtenemos el valor de $\log K_{\text{HgAHEDT}, \text{NH}_3}$ con la mínima precisión que hemos podido lograr, teniendo en cuenta las dos precisiones que afectan de una manera independiente al valor del logaritmo de la constante de estabilidad del complejo HgAHEDT y del complejo HgAHEDTNH₃. Resulta, por consiguiente, un valor de:

$$\log K_{\text{HgAHEDT}, \text{NH}_3} = 6,02 \pm 0,10$$

La ecuación teórica de la curva calculada según los valores determinados anteriormente es:

$$\Sigma_M = 19,37 + \log(1 + 10^{2,95} [H^+] + 10^{-7,63} [H^+]^{-1} + 10^{6,02} [NH_3]) =$$

$$= f(pNH_3)$$

Los puntos experimentales están situados sobre esta - curva teórica en la zona que permite determinar el valor del logaritmo de la constante de estabilidad del complejo de ligando mixto. Por lo tanto, el ajuste de dichos puntos a esta curva resulta satisfactorio.

III.2.4.5.- Complejos Hg(II)-Acido nitrilotriacético (ANT)-NH₃

La relación de concentraciones molares iniciales escogida en este caso ha sido:

$$C_{Hg} = 5 \cdot 10^{-4} M; \quad C_{ANT} = 10^{-3} M; \quad C_{(NH_3 + NH_4^+)} = 2 \cdot 10^{-2} M$$

Valorando una solución de este tipo con KOH y midiendo el potencial que va adoptando con el pH, con ayuda del electrodo de gotas colgantes de mercurio, obtenemos los valores experimentales que se encuentran en la tabla XV.

En la figura 33 se encuentran representados los puntos de coordenadas pNH_3 y Σ_M , siendo:

$$\Sigma_M = pHg + \log \alpha_{ANT(H)} + \log \left(\frac{[(HgANT)^-]}{[ANT^-]} \right)$$

Hay que hacer notar en este punto que, si bien esta vez el exceso inicial de ligando secundario ($C_{(NH_3 + NH_4^+)}$) es solamente 40 veces la concentración inicial de catión metálico,

TABLA XV

Determinación de la constante de formación del complejo de ligando mixto mercurio (II)-ANT (ácido nitrilotriacético)- NH_3 , por medidas de potencial y de pH.
 (50 ml de solución donde $C_{\text{Hg}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{ANT}} = 10^{-3} \text{ M}$, $C_{(\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3)} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\mu = 0,1 \text{ M}$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$).

KOH(ml)	pH	E(mV)	pHg	$\log \alpha_{\text{X(H)}}$	$\log \frac{[\text{L}^-(\text{HgX})']}{[\text{L}^-\text{X}']}$	Σ_m	pNH ₃
0,00	2,83	392	7,42	7,19	0,00	14,61	8,24
0,73	3,01	386	7,63	6,94	"	14,56	8,07
1,38	3,20	379	7,86	6,71	"	14,57	7,88
1,79	3,42	371	8,14	6,45	"	14,58	7,66
2,06	3,60	364	8,37	6,25	"	14,62	7,49
2,26	3,81	356	8,64	6,02	"	14,67	7,28
2,38	4,02	348	8,92	5,80	"	14,72	7,07
2,46	4,24	339	9,22	5,58	-0,01	14,79	6,85
2,54	4,53	324	9,73	5,28	"	15,00	6,56
2,56	4,85	307	10,31	4,96	"	15,26	6,24
2,58	5,00	299	10,58	4,81	"	15,38	6,09
2,60	5,28	284	11,09	4,53	"	15,61	5,81
2,62	5,45	274	11,42	4,36	"	15,77	5,64
2,64	5,80	256	12,03	4,01	-0,02	16,02	5,29
2,65	5,95	246	12,37	3,86	-0,01	16,22	5,14
2,68	6,25	229	12,95	3,56	"	16,50	4,84
2,69	6,43	219	13,29	3,38	-0,02	16,65	4,66
2,72	6,64	206	13,73	3,17	-0,01	16,89	4,45
2,76	6,84	194	14,14	2,97	"	17,10	4,25
2,81	7,02	183	14,51	2,79	"	17,29	4,07
2,90	7,22	172	14,88	2,59	"	17,46	3,87
3,06	7,40	161	15,25	2,41	"	17,65	3,70
3,30	7,59	150	15,63	2,22	"	17,84	3,51
3,64	7,82	137	16,07	1,99	"	18,05	3,29
4,10	8,00	127	16,41	1,82	"	18,22	3,12
4,86	8,20	116	16,78	1,62	"	18,39	2,94
6,76	8,50	100	17,32	1,33	"	18,64	2,68
8,68	8,70	91	17,63	1,14	"	18,76	2,52

X = ANT

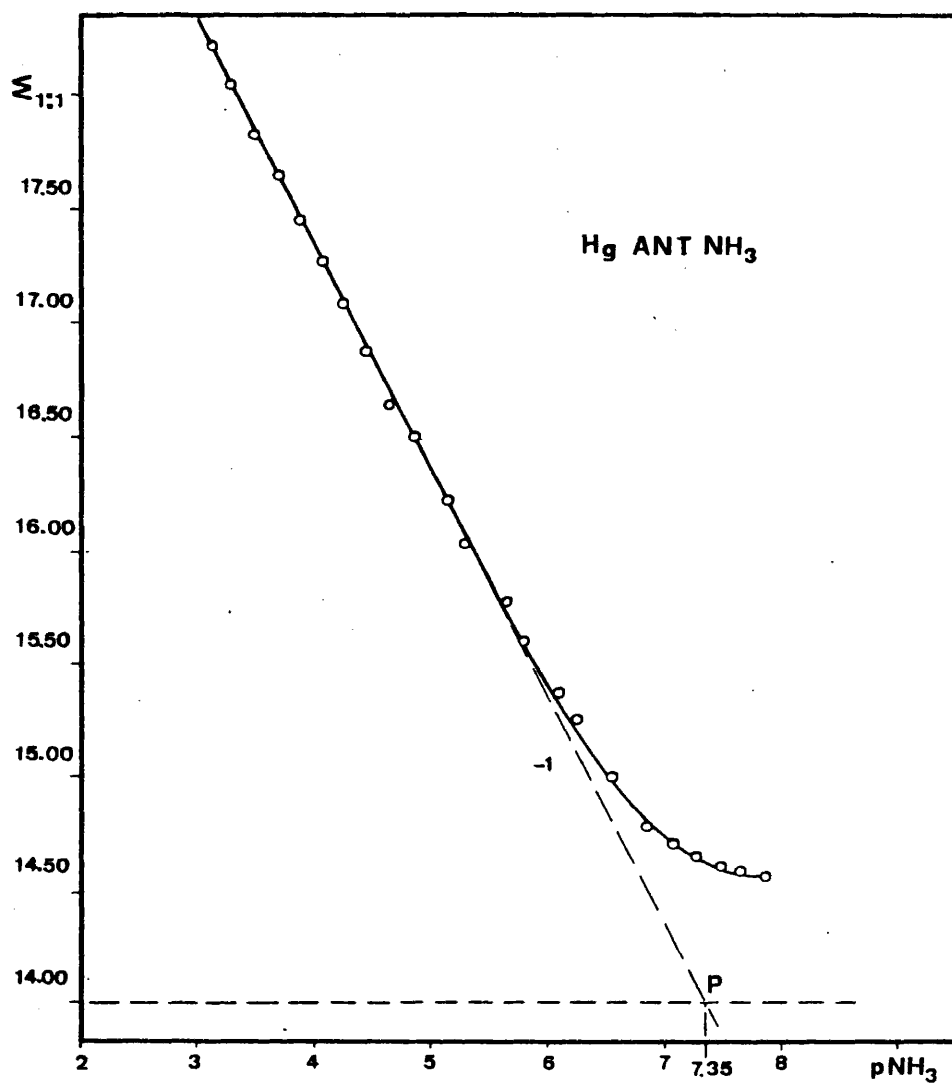


Fig.33.-Determinación de constantes de formación de complejos de ligando mixto $Hg(II)-ANT-NH_3$, mediante medidas de potencial y pH.

el error que se comete despreciando la concentración de complejo HgANTNH_3 frente a las concentraciones de las especies protonadas y libre de este ligando (NH_4^+ y NH_3 respectivamente), cuando se procede al cálculo del pNH_3 , para cada valor del pH, es sensiblemente menor que el permitido por el método gráfico, por nosotros utilizado.

El análisis de la curva definida por estos puntos permite deducir que únicamente se forma el complejo mixto HgANTNH_3 .

La abscisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (-1) con la paralela al eje de abscisas de ordenada 14,03 nos proporciona el $\log K_{\text{HgANTNH}_3}^{\text{HgANT, NH}_3}$:

$$\log K_{\text{HgANTNH}_3}^{\text{HgANT, NH}_3} = 7,35$$

Utilizando el método matemático de determinación de constantes de estabilidad de complejos de ligando mixto, obtenemos los resultados siguientes:

TABLA XVI

Determinación por cálculo de la constante $K_{\text{HgANTNH}_3}^{\text{HgANT, NH}_3}$, a partir de los datos experimentales de la tabla XV.

pH	pNH_3	$\log K_{\text{HgANTNH}_3}^{\text{HgANT, NH}_3}$
6,64	4,45	7,31
6,84	4,25	7,32
7,02	4,07	7,33
7,22	3,87	7,30
7,40	3,70	7,32
7,59	3,51	7,32
7,82	3,29	7,31
8,00	3,12	7,31

resultando un valor medio de $\log K_{\text{HgANT,NH}_3}$ de 7,31, que, como se aprecia, coincide prácticamente con el determinado por el método gráfico.

Los valores de $\log K_{\text{HgANT,NH}_3}$ obtenidos gráficamente en una serie de cinco experiencias idénticas y consecutivas -- han sido:

Serie nº	$\log K_{\text{HgANT,NH}_3}$	\bar{x}	σ_{n-1}	s_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot s_m$
1	7,35				
2	7,32				
3	7,27	7,31	0,029	0,013	7,31 \pm 0,04
4	7,30				
5	7,32				

utilizando un factor de STUDENT para una incertidumbre del 5% -- ($t=2,776$).

Si consideramos la precisión con la que hemos podido determinar gráficamente el valor de $\log K_{\text{Hg,ANT}}^{\text{Hg,ANT}} (\pm 0,05)$, y desarrollando un razonamiento similar al aplicado anteriormente -- al resto de los complejos de ligando mixto estudiados, obtenemos un valor de $\log K_{\text{HgANT,NH}_3}^{\text{HgANT,NH}_3}$ afectado de la precisión mínima (o máximo error) con que hemos conseguido determinarlo. Para ello, y como ya hemos visto, es necesario considerar las dos -- precisiones individuales de los valores de los logaritmos de -- las constantes de estabilidad de los respectivos complejos binario y mixto, y combinar el valor más alto obtenido de éste con el más bajo de aquel, así como el valor máximo conseguido del binario con el mínimo posible del mixto. Utilizando este procedimiento conseguimos una "banda" donde están contenidos todos --

los posibles valores del $\log K_{\text{HgLNH}_3}^{\text{HgL,NH}_3}$ que se podrían lograr combinando los resultados de las cinco determinaciones del complejo binario con las cinco correspondientes al complejo de ligando mixto. En este caso particular resulta:

$$\log K_{\text{HgANTNH}_3}^{\text{HgANT,NH}_3} = 7,31 \pm 0,09$$

La ecuación teórica de la curva calculada según los valores determinados con anterioridad es:

$$\Sigma_M = 14,03 + \log(1 + 10^{-5,80} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{7,31} [\text{NH}_3]^{-7}) = f(\text{pNH}_3)$$

Los puntos experimentales se sitúan sobre esta curva teórica en la zona que sirve para determinar el valor del logaritmo de la constante de estabilidad del complejo de ligando mixto. Por consiguiente, el ajuste de estos puntos resulta completamente satisfactorio.

III.2.4.6.- Discusión de resultados.

En primer lugar, vamos a comparar la concordancia de nuestros resultados con los existentes en la bibliografía.

Para el complejo Hg(II)-AEDT-NH_3 hemos encontrado tabulados valores de 6,25 (167) y 6,3 (193), determinados con un método análogo al empleado por nosotros y en idénticas condiciones experimentales a las utilizadas en este trabajo, y de 6,4 - (191) obtenido mediante una valoración volumétrica. Como se puede observar, la concordancia es total entre unos y otros, por lo que podemos asegurar la validez del método siempre y cuando

quede plenamente especificada la recta de pendiente (-1) mediante los puntos $\Sigma_m = f(\text{pNH}_3)$.

En el caso de los complejos de ligando mixto Hg(II)--ADCT-NH₃ y Hg(II)-AHEDT-NH₃ se han encontrado en la bibliografía los valores de 5,5 (191) para el $\log K_{\text{HgADCT,NH}_3}^{\text{HgADCT,NH}_3}$, y 6,1 (191) para el $\log K_{\text{HgAHEDT,NH}_3}^{\text{HgAHEDT,NH}_3}$. Nosotros hemos obtenido 5,50 y 6,02 respectivamente, lo que viene a corroborar la perfecta fiabilidad del método empleado. En lo que se refiere a los sistemas Hg(II)-APDT-NH₃ y Hg(II)-ANT-NH₃ no se han encontrado datos de sus estabilidades, por lo que no se han podido comparar con nuestros resultados.

La captación de un segundo ligando por un complejo metal-aminopolicarboxilato es un fenómeno medianamente frecuente. Si el número de grupos donadores de un ligando multidentado es menor que el número de coordinación del ion central, o si es estéricamente imposible que todos los grupos donadores del ligando principal puedan coordinarse, los centros de coordinación -- restantes pueden ser ocupados por otros ligandos, formándose -- complejos de ligando mixto. También pueden formarse por el desplazamiento de uno o más grupos donadores coordinados del ligando multidentado. La composición de los complejos de ligando mixto de este tipo (complejos ternarios de ácidos aminopolicarboxílicos) suele ser simple, captándose, en la mayoría de los casos, sólo un ligando secundario por el complejo aminopolicarboxilato. Este punto ha sido constatado a lo largo de todos los sistemas estudiados en este capítulo, verificándose únicamente la existencia de complejos de ligando mixto de estequiometría 1:1:1.

Corrientemente no es fácil decidir si la formación de un complejo de ligando mixto consiste en el desplazamiento de una molécula de agua o de un grupo donador coordinado del ligando

do multidentado. En este último caso puede esperarse que se cumplan las siguientes relaciones para dos ligandos multidentados diferentes (X e Y) en el supuesto del mismo ion central y de -- idéntico ligando secundario (L)."

Si

$$K_{MX} > K_{MY}$$

entonces

$$K_{MXL} < K_{MYL}$$

Nosotros hemos encontrado una secuencia de estabili-- dad de los complejos binarios mercurio (II)-aminopolicarboxila-- to de:

$$K_{\text{Hg,ADCT}}^{\text{Hg,ADCT}} > K_{\text{Hg,APDT}}^{\text{Hg,APDT}} > K_{\text{Hg,AEDT}}^{\text{Hg,AEDT}} > K_{\text{Hg,AHEDT}}^{\text{Hg,AHEDT}} > K_{\text{Hg,ANT}}^{\text{Hg,ANT}}$$

y una secuencia para los complejos de ligando mixto Hg(II)-ami-- nopolicarboxilato-NH₃:

$$K_{\text{HgANTNH}_3}^{\text{HgANT,NH}_3} > K_{\text{HgAEDTNH}_3}^{\text{HgAEDT,NH}_3} > K_{\text{HgAHEDTNH}_3}^{\text{HgAHEDT,NH}_3} > K_{\text{HgAPDTNH}_3}^{\text{HgAPDT,NH}_3} > K_{\text{HgADCTNH}_3}^{\text{HgADCT,NH}_3}$$

Como puede apreciarse, esta última secuencia coincide en todo con la que cabría esperar, excepto en que, según las re-- laciones teóricas, $K_{\text{HgAHEDTNH}_3}^{\text{HgAHEDT,NH}_3}$ debía ser mayor que $K_{\text{HgAEDTNH}_3}^{\text{HgAEDT,NH}_3}$. Este hecho, como es lógico, no constituye por si mismo una prue-- ba de que el complejo de ligando mixto provenga del desplaza-- miento de una molécula de agua. La mayor diferencia apreciable entre el AHEDT y el resto de los ácidos aminopolicarboxílicos -

estudiados consiste en que es el único ligando que posee un grupo que no es ni un ácido carboxílico ni amino, y que es el grupo etanólico, pudiendo ser éste la causa de que no se pueda comparar directamente con el resto de los ligandos principales estudiados. Por lo tanto, desde una perspectiva más restringida, podemos decir que comparando los tres complejos tetraacetatos, los complejos de ligando mixto formados por ellos con el amoníaco siguen la relación esperada.

Como ya hicimos en el capítulo dedicado a los complejos binarios, hemos calculado también en esta ocasión las energías libres de GIBBS de formación de los diferentes complejos de ligando mixto estudiados a 25°C, mediante la expresión:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

Los valores obtenidos, que, como era lógico esperar, siguen la misma secuencia que las constantes de estabilidad, se encuentran tabulados en la tabla XVII.

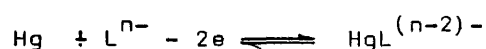
TABLA XVII

Energías libres de GIBBS de formación de los complejos de ligando mixto Hg(II)-ácido aminopolicarboxílico-NH₃.

Sistema	$\log K_{\frac{HgL, NH_3}{HgLNH_3}}$	$\Delta G^{\circ} (KJ/mol)$
Hg-ANT-NH ₃	7,31	-41,7
Hg-AEDT-NH ₃	6,25	-35,7
Hg-AHEDT-NH ₃	6,02	-34,4
Hg-APDT-NH ₃	5,98	-34,1
Hg-ADCT-NH ₃	5,50	-31,4

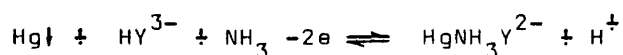
Por otra parte, sólomente queremos citar que los puntos (Σ_M) de estos sistemas que corresponden a los valores de pNH_3 más bajos, y que se sitúan un poco por debajo de las correspondientes rectas de pendiente (-1), se aprecian con mayor claridad en los sistemas con una constante de formación del complejo de ligando mixto más pequeña, o lo que es lo mismo, en los sistemas Hg(II)-aminopolicarboxilato más estables. Ocurre que en estos complejos es donde se presentaba a pH básicos la irregularidad del tramo que debía ser completamente paralelo al eje de abscisas, y que hemos comentado en el apartado III.2.3.6. Los valores de pH donde se presenta esta irregularidad vienen a coincidir con aquellos a partir de los cuales calculamos el valor de pNH_3 que, en su posterior representación gráfica, frente a los puntos Σ_M , nos proporcionan esos puntos más bajos de lo que era de esperar. Por tanto, parece concluirse que ambas irregularidades (obsérvese que ambas consisten en un valor del sumatorio ($\Sigma_{1:1}$ o Σ_M , según sea el complejo binario o el mixto) menor del esperado) son debidas a fenómenos idénticos, y por consiguiente todas las consideraciones hechas en el apartado III.2.3.6. sobre sus posibles causas son extensibles a estos sistemas de ligando mixto. De cualquier modo, es necesario resaltar que siempre que los puntos experimentales $\Sigma_M = f(pNH_3)$ definan claramente una recta de pendiente (-1) se cumple la condición necesaria y suficiente para proceder a la determinación precisa de la constante de estabilidad del complejo de ligando mixto del tipo de los aquí estudiados.

Otro punto que conviene reseñar es el concerniente a la velocidad de estas reacciones de complejación, la cual constituye un factor del que depende la existencia de una onda correspondiente al equilibrio:

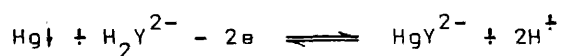


siendo L cualquiera de las complexonas utilizadas en este capítulo. La reacción de oxidación puede ser demasiado lenta para que pueda observarse una onda, aunque el complejo que se forme sea estable y aunque la reacción sea termodinámicamente posible. La reacción de reducción puede ser también demasiado lenta para que el complejo sea electroactivo.

En trabajos efectuados por G. GUERIN, J. DESBARRES y B. TREMILLON (194) se ha puesto de manifiesto como la reacción electroquímica:



es lenta, cuando se utiliza un electrodo de mercurio formado -- por un electrodo sólido de plata amalgamada, el cual al recubrirse de una película de mercurio se comporta como un electrodo de este metal, mientras que el sistema:



es rápido cuando se trabaja en medio tamponado acético/acetato, punto este último que coincide perfectamente con nuestras propias experiencias efectuadas en el apartado III.2.1. del presente capítulo.

REILLEY y colaboradores (197,198) han interpretado estos fenómenos. Según estos autores, la primera reacción electroquímica es lenta debido a un efecto inhibitor de trazas de cuerpos tensoactivos, que siempre están presentes en mayor o menor

cantidad. Esto explicaría el comportamiento bastante diferente del sistema electroquímico frente a un electrodo de gotas de -- mercurio, donde la superficie del electrodo se renueva en cada gota, y frente a un electrodo de mercurio fijo.

En efecto, como se demuestra en la curva intensidad--potencial representada en la figura 19 (apartado III.2.1.), podemos observar que con el tipo de electrodo de mercurio utilizado por nosotros, el sistema $\text{Hg(II)}-\text{AEDT}$ en medio tamponado a -- $\text{pH} = 9,7$ con $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ presenta un hábito reversible, en contra -- de lo afirmado en el trabajo de GUERIN, DESBARRES y TREMILLON, observándose además una onda en oxidación que corresponde a la oxidación del electrodo de gota colgante de mercurio metálico -- en presencia de exceso de AEDT y en un medio amoniacal suficiente como para formar el complejo de ligando mixto $\text{Hg(II)}-\text{AEDT}-\text{NH}_3$, cuya onda de reducción también se observa en dicha figura, y que se produce al mismo potencial que la anterior.

Asimismo, podemos decir que en todas nuestras expe---riencias que, como es sabido, se han efectuado con el mencionado electrodo de gota colgante de mercurio, utilizando una gota nueva para cada medida de potencial, no hemos tenido problemas apreciables de reversibilidad del sistema en la respuesta frente al electrodo, si bien pudiera ser posible que esos puntos -- que se sitúan un poco por debajo de las correspondientes rectas de pendiente (-1), y que se dan a los valores mayores de pH, es--tén influenciados por un pequeño aumento de la irreversibilidad del sistema.

Por último, hemos recogido en las tablas XVIII y XIX todos los resultados obtenidos, así como los encontrados en la bibliografía.

TABLA XVIII

Valores de las constantes de estabilidad de los complejos Hg(II)-AEDT, Hg(II)-APDT, Hg(II)-ADCT, Hg(II)-AHEDT y Hg(II)-ANT, obtenidos potenciométricamente con un electrodo de gota colgante de mercurio por el método de RINGBOM-HARJU a $\mu = 0,1M$ con KNO_3 y $T = 25 \pm 1^\circ C$.

$\log K$ L	Hg, L HgL	HgL, H HgLH	HgL, -H HgLOH
AEDT	21,55 \pm 0,07 21,7 \pm 0,2(188) 21,44 \pm 0,10(188) 21,66(167); 21,8(195)	3,40 \pm 0,10 3,40(167) 3,19(188) 3,38(193)	-9,55 \pm 0,10 -9,53(167) -9,1(195)
APDT	22,58 \pm 0,04 22,81(189)	3,60 \pm 0,07	-10,05 \pm 0,07
ADCT	23,74 \pm 0,05 23,77(190); 23,47(190) 24,3(195)	3,60 \pm 0,07 3,51(196) 3,1(195)	-10,50(195)
AHEDT	19,37 \pm 0,04 19,47 \pm 0,09(188) 19,3 \pm 0,1(188) 20,1(186)	2,95 \pm 0,07 2,57(188)	-7,63 \pm 0,07 -8,4(191)
ANT	14,03 \pm 0,05 14,6(192); 12,7(153)		-5,80 \pm 0,07 -5,4(153)

TABLA XIX

Valores de las constantes de estabilidad de los complejos Hg(II)-AEDT-NH_3 , Hg(II)-APDT-NH_3 , Hg(II)-ADCT-NH_3 , ----- Hg(II)-AHEDT-NH_3 y Hg(II)-ANT-NH_3 , obtenidos a partir de medidas de potencial y de pH a $\mu = 0,1\text{M}$ con KNO_3 y $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$.

L	AEDT	APDT	ADCT	AHEDT	ANT
HgL, NH_3 $\log K_{\text{HgLNH}_3}$	$6,25 \pm 0,12$ $6,25(167)$ $6,3(193)$ $6,4(191)$	$5,98 \pm 0,07$	$5,50 \pm 0,10$ $5,5(191)$	$6,02 \pm 0,10$ $6,1(191)$	$7,31 \pm 0,09$

(153): $\mu = 0,1\text{M}$; $T = 20$ ó 25°C

(167): $\mu = 0,1\text{M KNO}_3$; $T = 25^\circ\text{C}$; Método análogo al que nosotros hemos empleado.

(186): $\mu = 0,1\text{M KNO}_3$; $T = 25^\circ\text{C}$; Electrodo de mercurio.

(188): $\mu = 0,1\text{M KNO}_3$; $T = 20^\circ\text{C}$; Electrodo de mercurio (para los valores $21,7 \pm 0,2$ del $\log K_{\text{Hg,AEDT}}^{\text{Hg,AEDT}}$, $3,19$ del $\log K_{\text{Hg,AEDT,H}}^{\text{Hg,AEDT,H}}$, $19,47 \pm 0,09$ del $\log K_{\text{Hg,AHEDT}}^{\text{Hg,AHEDT}}$ y $2,57$ del $\log K_{\text{Hg,AHEDT,H}}^{\text{Hg,AHEDT,H}}$).
 $\mu = 0,1\text{M KNO}_3$; $T = 30^\circ\text{C}$; Electrodo de mercurio (para los valores $21,44 \pm 0,10$ del $\log K_{\text{Hg,AEDT}}^{\text{Hg,AEDT}}$ y $19,3 \pm 0,1$ del $\log K_{\text{Hg,AHEDT}}^{\text{Hg,AHEDT}}$).

(189): $\mu = 0,1\text{M KNO}_3$; $T = 20^\circ\text{C}$; Electrodo de mercurio.

(190): $\mu = 0,1\text{M KNO}_3$; $T = 20^\circ\text{C}$; Electrodo de mercurio (para el valor $23,77$ del $\log K_{\text{Hg,ADCT}}^{\text{Hg,ADCT}}$).
 $\mu = 0,1\text{M KNO}_3$; $T = 30^\circ\text{C}$; Electrodo de mercurio (para el valor $23,47$ del $\log K_{\text{Hg,ADCT}}^{\text{Hg,ADCT}}$).

(191): Valoración volumétrica.

(192): $\mu = 0,1M$ $NaClO_4$; $T=25^{\circ}C$; Electrodo de mercurio.

(193): $\mu = 0,1M$ KNO_3 ; $T=25^{\circ}C$; Método análogo al que nosotros hemos empleado.

(195): $\mu = 0,1M$ KNO_3 ; $T=20^{\circ}C$; Electrodo de mercurio.

(196): $\mu = 0,1M$ KNO_3 ; $T=20^{\circ}C$; Electrodo de vidrio.

III.3.- Determinación de constantes de formación de complejos - de Cu(II).

Como ya ha sido comentado de modo general en la parte teórica, el ion Cu(II) con su configuración d^9 proporciona una de las mejores oportunidades para la observación del efecto JAHN-TELLER. En el caso de un ion d^9 en un campo cuya simetría debiera ser octaédrica, deben producirse considerables distorsiones. En lo que se refiere al Cu(II) en particular existen numerosos datos experimentales que lo demuestran de una forma clara (175). Además de los complejos cuadrangulares, que se confunden con los complejos octaédricos con distorsiones tetragonales que forman la mayoría de los complejos del Cu(II), se conocen otros casos de estereoquímica, la más importante de ellas es la tetraédrica distorsionada. La razón por la que se distorsionan los tetraedros no está bien aclarada, aunque parece ser que tanto la interacción vibracional electrónica de JAHN-TELLER como la separación producida por el acoplamiento spin-orbital, influyan decisivamente y de modo comparable en dicha distorsión.

Finalmente, existe un gran número de derivados penta-coordinados del Cu(II) donde se conocen configuraciones de bipirámide trigonal y de pirámide cuadrangular, siendo estas últimas las más frecuentes.

Virtualmente, todos los complejos y compuestos del cobre (II) son azules o verdes debido a la presencia de una banda de absorción en la región de los 600-900 nm, que está formada por lo menos por dos y posiblemente por tres o cuatro bandas simétricas parcialmente superpuestas. Se conocen muchos complejos aminados del cobre (II), que poseen un color azul mucho más intenso que el acuo ion. Esto ocurre porque este tipo de ligandos

produce un campo ligante mucho más intenso y la banda de absorción se corre en consecuencia desde el rojo lejano hasta el centro de la parte roja del espectro.

Los complejos con iones halogenuro se forman en solución acuosa al agregar HCl, HBr, NaCl o NaBr a estas soluciones, variando el color del verde al castaño.

Los ligantes que coordinan a través del oxígeno forman un gran número de complejos cúpricos, que frecuentemente son muy complicados (por ejemplo la solución de FEHLING). El oxalato, la glicerina y diversos tiocompuestos también dan complejos cúpricos.

Conviene resaltar la gran importancia del papel que desempeña el ion cúprico de los complejos. Actúa como catalizador en numerosos procesos de oxidación y otros. En muchos sistemas intervienen ciclos de oxidación-reducción Cu(I)-Cu(II). El cobre se encuentra en varias enzimas como la fenolasa y, como Cu(I) en la hemocianina. Estas dos metal-proteínas transportan el oxígeno, como lo hace la hemoglobina. Es posible que estos procesos involucren oxo especies como CuO_2^+ o $\text{CuO}_2\text{Cu}^{2+}$. Un sistema relativamente simple que contiene mezclas de Cu^{2+} -amina- H_2O_2 actúa como modelo de la fenolasa en el sentido de que mediante él es posible lograr la orto-hidroxilación de los fenoles.

III.3.1.- Fabricación del electrodo de cobre.

Como era previsible, la utilización de un electrodo constituido por un simple hilo de cobre electrolítico, así como el formado por cobre amalgamado preparado por simple inmersión de un hilo de cobre purísimo en mercurio bidestilado, durante un tiempo suficiente para completar la formación de la amalgama,

no conducía a resultados satisfactorios, pues se comprobó que el potencial de una disolución de Cu(II) medido con estos tipos de electrodos a intensidad nula, no era ni estable ni reproducible, y por consiguiente no se podían utilizar dichos electrodos como indicadores de la actividad del ion Cu(II) , a partir de medidas de potencial de disoluciones conteniendo concentraciones variables de ion cúprico. Una posible causa de este comportamiento puede ser la formación de una capa superficial de óxido de cobre, o bien de un compuesto intermetálico, como discutiremos más adelante, que produciría la pasivación del electrodo.

A la vista de las numerosas referencias bibliográficas de que se dispone (199,200,201,202) sobre el empleo de un electrodo de amalgama líquida de cobre en estudios de muy diferente naturaleza, se pensó en la utilización de un electrodo de gota colgante de este tipo, empleando como contenedor un electrodo de Kemula, como electrodo indicador de la actividad del ion cúprico libre en disolución, con el fin de tener un electrodo cuya superficie fuera renovable a cada gota, realizando cada medida del potencial con una de ellas, es decir con un electrodo nuevo. Para ello se ha preparado la amalgama generándola --- electrolíticamente por medio de una deposición coulombimétrica --- utilizando el montaje y el procedimiento detallado en el apartado III.1.2.

Los valores encontrados en la bibliografía sobre la solubilidad del cobre en mercurio a nuestra temperatura de trabajo resultan ser $7,4 \cdot 10^{-3}$ moles/litro (203) y 0,002-0,003% en peso (204). Por ello se ha pensado que la concentración de cobre en la amalgama con la que se va a trabajar sea de $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, es decir prácticamente a saturación, prolongando por tanto, en todos los casos, el tiempo de electrolisis hasta con-

seguir una amalgama de esa concentración de cobre.

III.3.2.- Curvas i-E del electrodo de gotas de Cu(Hg) en presencia de iones Cu(II), iones complejos y exceso de complejante.

En este apartado se efectúa un estudio voltamperométrico elemental del comportamiento del electrodo de gotas de Cu(Hg) en disoluciones donde existan reactivos complejantes del tipo de los que emplearemos posteriormente para estudiar sus complejos con Cu(II). Como en un principio se pretende estudiar ligandos quelatantes como ligandos principales en los diferentes complejos de ligando mixto que se traten, comprobaremos la reversibilidad de estos sistemas, o mejor dicho su respuesta frente a dicho electrodo de Cu(Hg) en nuestras condiciones de trabajo. Se emplearán complejantes tales como el AEDT (ácido etilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético), el ANT (ácido nitrilotriacético) y el AHEDT (ácido N'-(2-hidroxietil)etilendiamino-N,N,N'-triacético). Cada curva i-E se trazará con una gota nueva de amalgama de cobre cuyo tamaño se mantiene constante por medio del calibre de que dispone la cabeza del electrodo de Kemula donde está contenida dicha amalgama. Todas las disoluciones utilizadas se han desoxigenado previamente por burbujeo de nitrógeno purísimo, y se han mantenido posteriormente bajo atmósfera inerte de N₂ durante el trazado de las curvas.

En primer lugar se ha trazado la curva intensidad-potencial de una disolución, tamponada a pH=4,8 con AcOH/AcO⁻, que contenía Cu(II) 5.10⁻³ M, obteniéndose la curva (1) que aparece representada en la figura 34. Como puede apreciarse se obtiene una onda en reducción proporcional a la concentración de

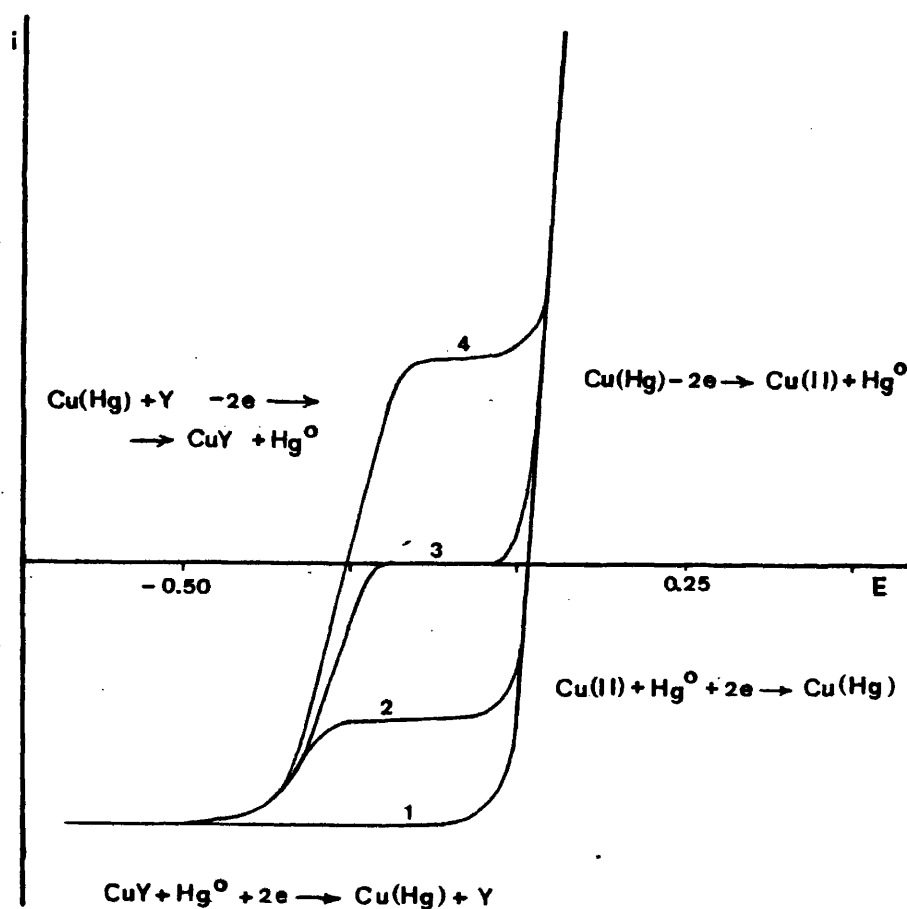
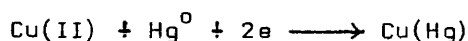


Fig. 34.- Curvas i - E sobre un electrodo de gota colgante de Cu(Hg) a $\text{pH}=4,8$ (AcOH/AcO^-); $S=20\mu\text{A}$; $v=20\text{mV/s}$; $E_b = -0,75\text{V}$: (1) $\text{Cu(II)} 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$; (2) $\text{CuY}^{2-} 2,5 \cdot 10^{-3}\text{M} + \text{Cu(II)} 2,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$; (3) $\text{CuY}^{2-} 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$; (4) $\text{CuY}^{2-} 5 \cdot 10^{-3}\text{M} + \text{YH}_2^{2-} 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

iones Cu(II), que corresponde a la reacción:



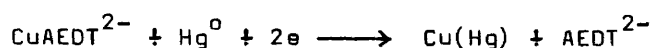
mientras que a intensidades positivas aparece al mismo potencial la oxidación de la amalgama del electrodo o, más propiamente dicho, del cobre de dicha amalgama, según:



Esta curva demuestra perfectamente la posibilidad de utilización de un electrodo de este tipo como electrodo indicador de la actividad de iones cúpricos libres, ya que obtenemos un sistema completamente reversible o, lo que es lo mismo, se pueden medir potenciales de equilibrio a intensidad nula en disoluciones que contengan dichos iones libres, lo cual posibilita la obtención de una relación $E=f(\text{Cu}^{2+})$ definida por la ecuación de NERNST.

Este hecho se comprueba analizando el trazado de la curva $i-E$ (2) de dicha figura 34. En efecto, en ella, se ha representado el voltamperograma de una disolución, al mismo pH, 4,8 que la curva anterior, que contiene Cu(II) $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y complexonato de cobre CuY^{2-} $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Puede apreciarse cómo la onda de reducción del Cu(II) que aparecía en la curva (1) se ha desdoblado en dos; la correspondiente a la reducción de los iones Cu(II) a Cu(Hg), cuya altura es la mitad de la primera, ya que la concentración de iones cúpricos también ha disminuido a la mitad (hecho que nos confirma la naturaleza de difusión de dicha onda), y otra hacia potenciales más negativos que corresponde a la reducción del complexonato de cobre según la reac---

ción:



La altura de esta segunda onda es proporcional a la concentración de CuAEDT^{2-} en solución. Como es lógico el potencial a $i=0$ es de equilibrio, según se deduce del hábito de la curva.

La curva (3) representa la curva intensidad-potencial de una disolución tamponada a $\text{pH}=4,8$ con AcOH/AcO^- formada únicamente por $\text{CuAEDT}^{2-} 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ (sin considerar naturalmente el electrolito fondo KNO_3). En ella puede apreciarse cómo ha desaparecido la onda correspondiente a los iones cúprico en solución, poniéndose de manifiesto solamente la onda de reducción del complexonato de cobre, cuya altura es igual a la de la onda obtenida en la curva (1). Del hábito de esta curva puede deducirse que, en esta ocasión, el potencial, medido a intensidad nula, no adoptará un valor fijo y reproducible, es decir, como teóricamente era de esperar, no será un potencial de equilibrio.

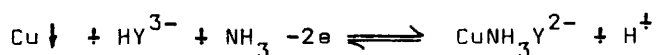
Si la oxidación de la amalgama se lleva a cabo en presencia de un exceso del reactivo complejante, tiene que producirse la aparición de una onda a intensidades positivas, cuya altura es proporcional a la concentración de dicho reactivo. En la curva (4) de la figura 34 está registrada la curva $i-E$ de una disolución, tamponada al mismo pH que las anteriores, que contiene $\text{CuAEDT} 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ y un exceso de AEDT^{2-} libre $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$. En ella se aprecia cómo sigue apareciendo en reducción la onda de altura limitada por la difusión del complejo de cobre, y además aparece en oxidación una onda que corresponde a la reacción ---

electroquímica:



de altura limitada, por consiguiente, por la difusión del AEDT^{2-} y que se produce al mismo potencial al cual se reduce el complejo CuAEDT^{2-} , es decir, se ha obtenido un sistema reversible, y por tanto los potenciales medidos (a intensidad nula), en soluciones de este tipo, y con el electrodo de gota colgante de amalgama de cobre líquida, son de equilibrio, por lo que en un principio parece posible el estudio de este complejo por el método de RINGBOM-HARJU, con un electrodo de este tipo, ya que como es fácil deducir, la condición indispensable para la utilización de dicho método es que, en las condiciones experimentales que posteriormente se empleen para el cálculo de las constantes, los potenciales, medidos con el electrodo indicador a intensidad nula, sean de equilibrio, o lo que es lo mismo, que se trate de sistemas reversibles.

G. GUERIN, J. DESBARRES y B. TREMILLON (194) han estudiado la reacción del Cu(II) con AEDT por medio de curvas intensidad-potencial utilizando como electrodo de trabajo un electrodo de cobre obtenido por deposición electrolítica de cobre sobre un hilo de platino, observando que el sistema:



es lento, es decir la oxidación del electrodo en presencia de complexona en un medio tamponado con amonio/amoniaco, no se produce al mismo potencial que la reducción del complexonato de cobre formado en ese mismo medio, mientras que en un medio tamponado

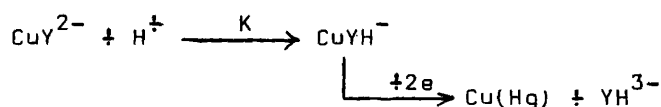
nado con acético/acetato el sistema que se tiene y que es:



es rápido, si bien, en este medio, la presencia de AEDT o de complejo Cu(II)-AEDT hace aparecer ondas de naturaleza cinética.

La interpretación dada por REILLEY y col. (197,198) - en el caso del sistema $\text{Hg(II)}-\text{AEDT}$ y que ya fue comentada con ocasión del estudio de los complejos de ligando mixto de mercurio-(II), en el apartado III.2.4.6., puede ser aplicable en este caso del electrodo de cobre.

Estos fenómenos cinéticos han sido puestos en evidencia para la reducción del complejo Cd(II)-AEDT en medio poco ácido (194,198). Esto mismo parece producirse en la reducción del complejo Cu(II)-AEDT en un electrodo de cobre. Según REILLEY y sus colaboradores, es el complejo ácido del tipo HCuY^{2-} el que se reduciría rápidamente. La reducción de CuY^{2-} , más lenta, se efectuaría después de la reacción química:



cuya velocidad limitaría la altura de la onda de reducción observada.

Si bien la utilización, en nuestro caso, de un electrodo indicador de la actividad del ion Cu(II) de naturaleza -- completamente distinta al empleado por los autores citados, no permite adoptar estas hipótesis como propias, sí podemos asegurar que, trazando las curvas intensidad-potencial de las diferentes disoluciones estudiadas, con gotas iguales de la amalga-

ma de cobre, y siguiendo el procedimiento experimental explicado al comienzo de este apartado, estos posibles fenómenos no -- afectan para nada a la información que nosotros extraemos de estas curvas i-E (que por otra parte coinciden plenamente con las que cabría esperar teóricamente), pues lo verdaderamente importante en el presente trabajo es comprobar si el potencial que se mide con el electrodo gotero de amalgama de cobre, a intensidad nula, es o no de equilibrio.

Naturalmente, si ocurrieran estos fenómenos cinéticos anteriormente citados, la altura de la onda de reducción del -- complejoato de cobre, así como de la onda de oxidación del --- electrodo en presencia de ligando en exceso, no estaría únicamente limitada por la concentración de la especie que difunde - en cada caso, sino que también lo estaría por la velocidad de - formación de dichas especies.

Cuando se procedió, basándonos en las curvas i-E, a la determinación de la constante de formación del complejo ---- Cu(II)-AEDT, mediante la aplicación del método potenciométrico de RINGBOM-HARJU, utilizando como electrodo indicador de la actividad del ion Cu(II), el electrodo de gotas de Cu(Hg), pudo - observarse que, trabajando con una relación de concentraciones molares iniciales de:

$$\frac{C_{Cu}}{C_{AEDT}} = \frac{0,5}{1}$$

no se lograba un tramo de pH suficientemente amplio en el cual la función:

$$\Sigma_{1:1} = pCu + \log \alpha_{AEDT(H)} + \log \left(\frac{[CuAEDT']}{[AEDT']} \right)$$

adoptase un valor constante, sino que iba disminuyendo ligera - pero apreciablemente desde $\text{pH} \approx 4,3$ hacia valores de pH superiores. En estas condiciones de trabajo, ocurre que se forman pequeñas zonas de pH donde dicho sumatorio puede considerarse como constante, disminuyendo su valor a medida que se trabaja en zonas de pH más básicas, según puede observarse en la tabla XX.

Como puede apreciarse, no es posible dar un valor suficientemente preciso del $\log K_{\text{Cu,AEDT}}^{\text{Cu,AEDT}}$, pues, dependiendo del - intervalo de pH que se considere, se obtendrían resultados suficientemente diferentes como para que no se considerasen como válidos. Este hecho nos ha impulsado a pensar en la posibilidad - de que el sistema considerado (CuAEDT en presencia de un exceso de AEDT) se vaya comportando de un modo más irreversible frente al electrodo de gotas de Cu(Hg), a medida que el pH vaya adoptando valores más básicos, lo que haría que los potenciales medidos fueran cada vez más positivos que los que se obtendrían - si el sistema fuera lo suficientemente reversible, de ahí que - el sumatorio $\sum_{1:1}$ tenga valores decrecientes a medida que aumenta el pH.

Para comprobar, al menos cualitativamente, esta hipótesis se ha trazado la curva intensidad-potencial, utilizando - el electrodo de gotas de amalgama de cobre como electrodo de -- trabajo, de una disolución conteniendo complexonato de cobre -- $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y un exceso de AEDT $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. El pH de esta disolución - se ha ajustado previamente a 7,3 con KOH, con el fin de no añadir un tampón cuya base sea susceptible de formar complejos de ligando mixto con el complexonato en disolución, lo cual falsearía la curva i-E obtenida. Esta se halla representada en la figura 35, donde puede apreciarse cómo aparece la onda correspondiente a la reducción del complejo CuAEDT, y la onda de oxida--

TABLA XX

Determinación de la constante de formación del complejo Cu(II)-AEDT mediante el método de RINGBOM-HARJU.
 (50 ml de solución donde $C_{Cu} = 5 \cdot 10^{-3} M$, $C_{AEDT} = 10^{-2} M$, $\mu = 0,1 M$ con KNO_3 , $T = 20 \pm 1^\circ C$).

pH	pCu	$\log \alpha_{AEDT(H)}$	$\log \left(\frac{[CuAEDT]'}{[AEDT]'} \right)$	$\Sigma_{1:1}$
2,54	8,02	11,77	0,00	19,79
2,80	8,46	11,07	"	19,53
3,01	8,83	10,56	"	19,39
3,32	9,39	9,85	"	19,24
3,50	9,71	9,46	"	19,17
3,82	10,31	8,78	"	19,09
4,01	10,68	8,39	"	19,07
4,30	10,22	7,81	"	19,03
4,51	11,64	7,39	"	19,03
4,78	12,17	6,85	"	19,02
5,02	12,63	6,38	"	19,01
5,31	13,14	5,83	"	18,97
5,50	13,49	5,48	"	18,97
5,80	14,00	4,95	"	18,95
6,01	14,32	4,60	"	18,92
6,35	14,80	4,10	"	18,90
6,54	15,05	3,84	"	18,89
6,81	15,36	3,51	"	18,87
7,18	15,78	3,09	"	18,87
7,42	16,02	2,83	"	18,85
7,72	16,32	2,52	"	18,84
7,98	16,58	2,26	"	18,84
8,34	16,92	1,90	"	18,82
8,58	17,15	1,66	"	18,81
8,86	17,39	1,39	"	18,78
9,11	17,63	1,15	"	18,78
9,32	17,80	0,96	"	18,76
9,63	18,03	0,70	"	18,73
9,79	18,15	0,57	"	18,72
10,11	18,32	0,37	"	18,69
10,34	18,41	0,25	"	18,66
10,59	18,49	0,16	"	18,65
10,80	18,54	0,10	"	18,64
11,03	18,59	0,06	"	18,65

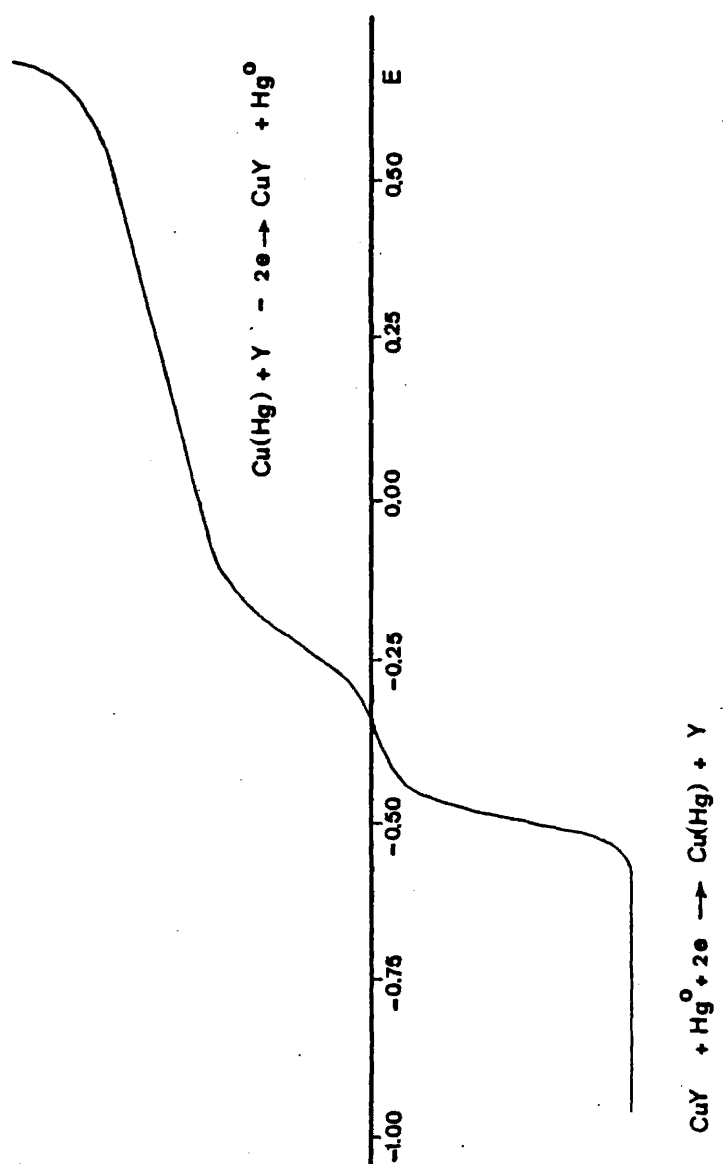


Fig.35.-Curva i-E sobre un electrodo de gota colgante de Cu(Hg) a pH = 7,3 (KOH) de $\text{CuY}^{2-} 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ y $\text{YH}^{3-} 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$; $S=20 \mu\text{A}$; $v=20 \text{mV/s}$; $E_b = -0,75 \text{V}$.

ción del electrodo de amalgama en presencia del exceso de complejona. Ahora bien, a diferencia de la curva (4) de la figura 34 (recuérdese que se trataba de una disolución de composición análoga pero tamponada a $\text{pH} = 4,8$ con AcOH/AcO^-), el potencial al que se producen ambas reacciones no es el mismo, es decir el sistema es más lento en esta ocasión que en el medio débilmente ácido y, por consiguiente, el potencial, que se mide a intensidad nula, no es totalmente de equilibrio, lo que conlleva un error en la medida del pCu que luego se traduce en un valor del $\Sigma_{1:1}$ menor que el que debería obtenerse.

Si bien este problema puede atenuarse, que no eliminarse, trabajando con una disolución que contenga un exceso de complejona con respecto a la concentración inicial de ion metálico, como por ejemplo:

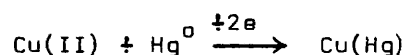
$$\frac{C_{\text{Cu}}}{C_{\text{AEDT}}} = \frac{1}{40}$$

hemos decidido no utilizar el AEDT como reactivo complejante en los estudios que se van a realizar con el catión Cu(II) , con el fin de no disminuir la posibilidad de formación de los complejos de ligando mixto que se pretenden estudiar, pues como ya se expuso en la parte teórica, la concentración del ligando secundario que se utilice debe ser mucho mayor que la del ligando principal (en este caso sería el AEDT), y si ésta fuera muy grande habría que utilizar concentraciones muy elevadas de aquél, lo que influiría, sin duda alguna, en la fuerza iónica de la disolución, y por tanto en la determinación de la constante buscada.

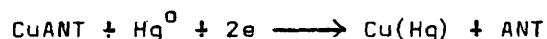
Seguidamente se ha procedido a realizar un estudio de curvas intensidad-potencial análogo al anterior, empleando en -

esta ocasión como reactivos complejantes el ANT y el AHEDT. En la figura 36 se hallan representadas las curvas i-E correspondientes al sistema Cu(II)-ANT, habiendo sido trazadas todas --- ellas con un electrodo de gota colgante de amalgama líquida de cobre como electrodo de trabajo, en disoluciones previamente -- desoxigenadas y tamponadas a pH=5,1 con AcOH/AcO⁻. Como se ha -- comentado precedentemente, cada una de las curvas se ha trazado con una gota nueva de amalgama del mismo tamaño que las utiliza das anterior y posteriormente.

La curva (1) representa el voltamperograma de una di-- solución de Cu(II) 4.10⁻³ M, observándose la aparición de una on da en reducción correspondiente a la reacción:



Si a esta disolución se le añade ANT en concentración suficiente como para complejar la mitad del catión existente y se traza su curva intensidad-potencial, se obtiene la curva (2), en la cual aparecen dos ondas, una que responde a la misma ---- reacción que la curva (1), y otra, que aparece a potenciales -- más reductores y que corresponde a la reacción:



Del mismo modo que se comentó en la figura 34, el tra zado de estas dos curvas confirma la posibilidad de calibrar el electrodo de trabajo utilizado según la ley de NERNST, pues el potencial que se mide (a intensidad de corriente nula) resulta ser de equilibrio.

La curva (3) es la curva i-E de una disolución donde

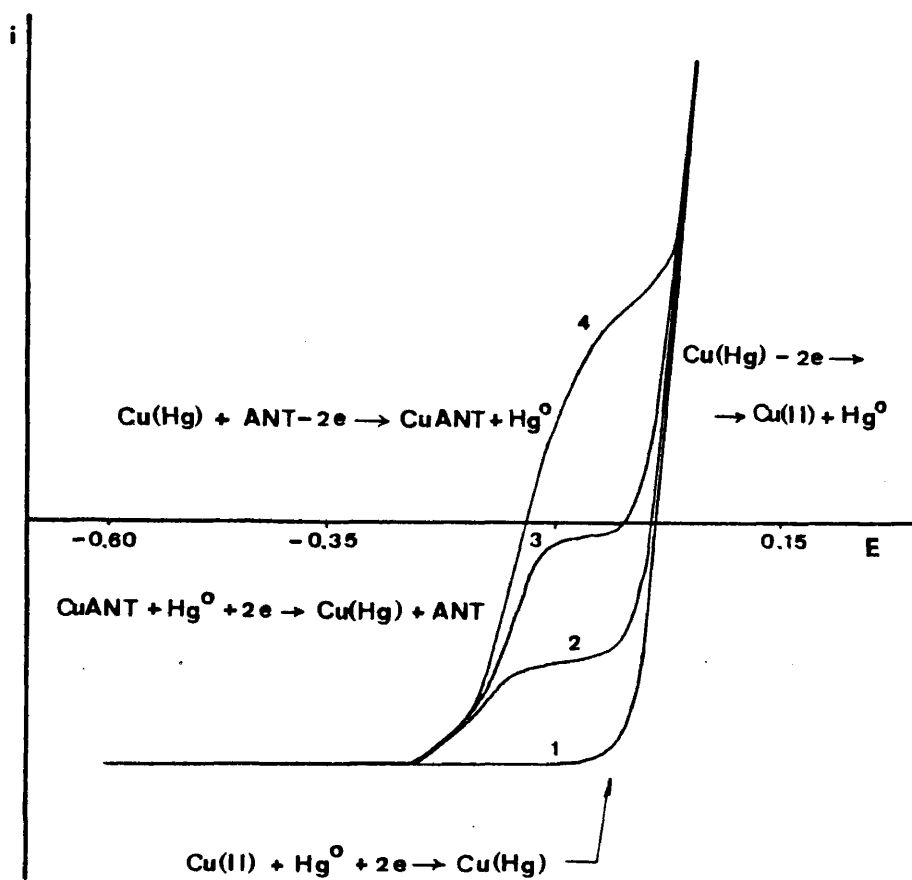
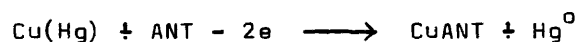


Fig. 36. Curvas i - E sobre un electrodo de gota colgante de Cu(Hg) a $\text{pH}=5,1$ (AcOH/AcO^-), $S=20\mu\text{A}$, $v=20\text{mV/s}$, $E_{\text{D}}=-0,60\text{V}$ de: (1) $\text{Cu(II)} 4 \cdot 10^{-3}\text{M}$; (2) $\text{Cu(II)} 2 \cdot 10^{-3}\text{M} + \text{CuANT} 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$; (3) $\text{CuANT} --- 4 \cdot 10^{-3}\text{M}$; (4) $\text{CuANT} 4 \cdot 10^{-3}\text{M} + \text{ANT} 4 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

todo el Cu(II) se encuentra complejoado con ANT. Como es lógico ha desaparecido la onda de reducción de los iones Cu(II) libres, apareciendo sólo la onda de reducción del complejo CuANT. El potencial a intensidad nula no es ahora de equilibrio, sino que se obtiene un potencial límite.

Si se añade a continuación un exceso de ANT de modo que la solución resultante sea CuANT $4 \cdot 10^{-3} M$ + ANT $4 \cdot 10^{-3} M$, y se registra su curva i-E, se obtiene la curva (4) donde se aprecia cómo en reducción sigue apareciendo la onda del complejo de cobre, mientras que en oxidación aparece una onda que corresponde a la reacción:



cuya altura, si se excluyen cualquier tipo de fenómenos cinéticos, es proporcional a la concentración de ANT libre. Como se deduce de la comparación entre la curva de reducción del complejo CuANT y la de oxidación del electrodo en presencia de ligando libre el sistema es rápido, y, por consiguiente, los potenciales medidos con el electrodo de trabajo son potenciales de equilibrio.

La serie de medidas conjuntas de potencial y de pH, que se ha llevado a cabo posteriormente para determinar la constante de formación de este complejo, ha puesto de manifiesto que en todo el rango de pH estudiado los potenciales medidos eran de equilibrio, y por consiguiente estables y reproducibles, al menos en los primeros segundos de la vida de la gota de amalgama, por lo tanto todas las medidas efectuadas se realizaron en estos primeros instantes, ya que después se observaba cómo la lectura se volvía imprecisa e inestable bien por la oxida-

ción superficial de la gota (sobre todo a pH básicos) o bien -- por otro tipo cualquiera de pasivación del electrodo empleado.

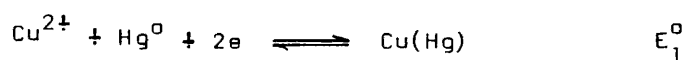
Para comprobar la reversibilidad del sistema estudiado se ha trazado la curva intensidad-potencial de una disolución conteniendo complejo CuANT $4.10^{-3}M$ y un exceso $4.10^{-3}M$ de ANT, cuyo pH ha sido ajustado a 7,4 por adición de KOH. Dicha curva está representada en la figura 37, donde puede apreciarse cómo el sistema continúa siendo rápido, si bien la onda de oxidación del electrodo aparece mucho peor desarrollada que en el medio tamponado $AcOH/AcO^{-}$.

Resumiendo: una vez demostrada la posibilidad de estudiar complejos del tipo CuANT por el método de RINGBOM-HARJU -- con el electrodo de Cu(Hg), se ha escogido este sistema como -- complejo principal, con el fin de llevar a cabo su estudio potenciométrico en presencia de diversos ligandos secundarios (en nuestro caso serán aminoácidos), presentes en exceso frente a las concentraciones iniciales de Cu(II) y de ANT, capaces de -- dar lugar a complejos de ligando mixto del tipo Cu(II)-ANT-ligando secundario.

Un estudio análogo a los efectuados anteriormente ha sido realizado con el AHEDT, llegándose a las mismas conclusiones que las detalladas para el complejo Cu(II)-ANT. Las curvas intensidad-potencial correspondientes se encuentran en la figura 38.

III.3.3.- Calibrado del electrodo de amalgama de cobre.

La reacción electroquímica que se va a estudiar es:



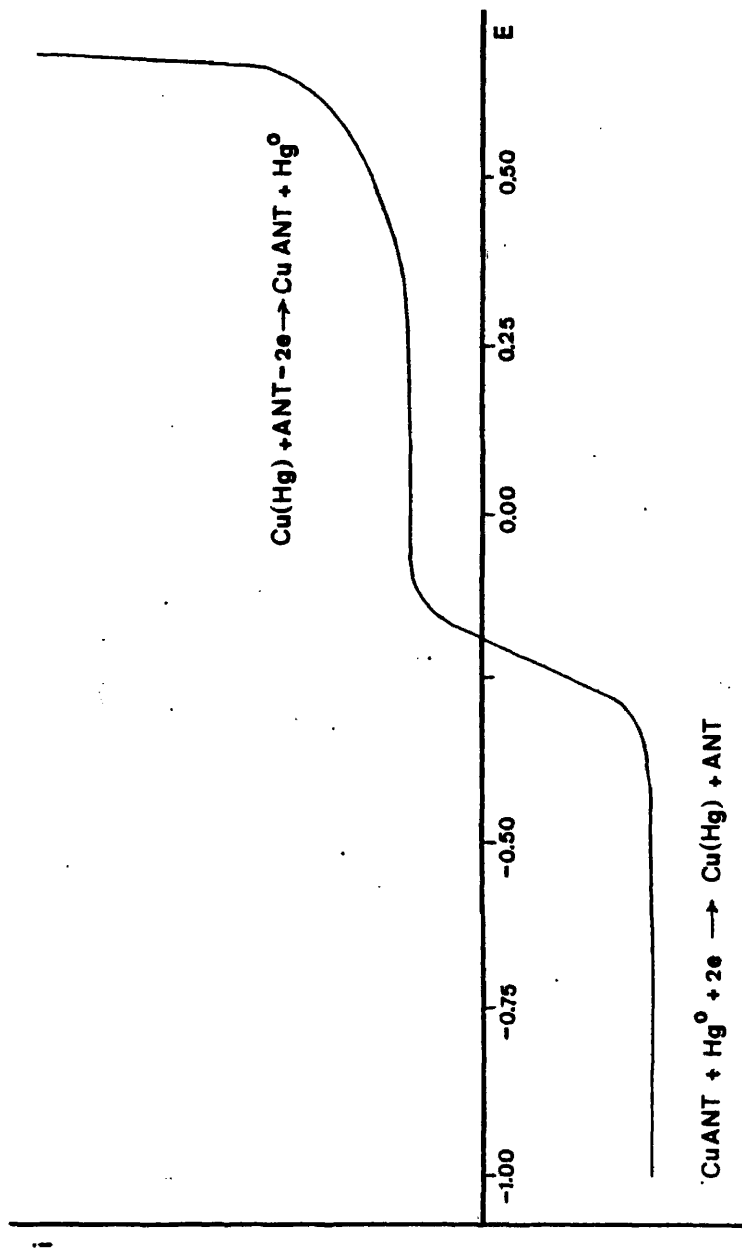


Fig.37.-Curva i - E sobre un electrodo de gota colgante de Cu(Hg) de una disolución donde $\text{CuANT } 4.10^{-3} \text{ M}$ + $\text{ANT } 4.10^{-3} \text{ M}$ a $\text{pH} = 7,4$ (KOH).
 $S=20 \mu\text{A}$; $v=20 \text{ mV/s}$; $E_b = -0,25 \text{ V}$.

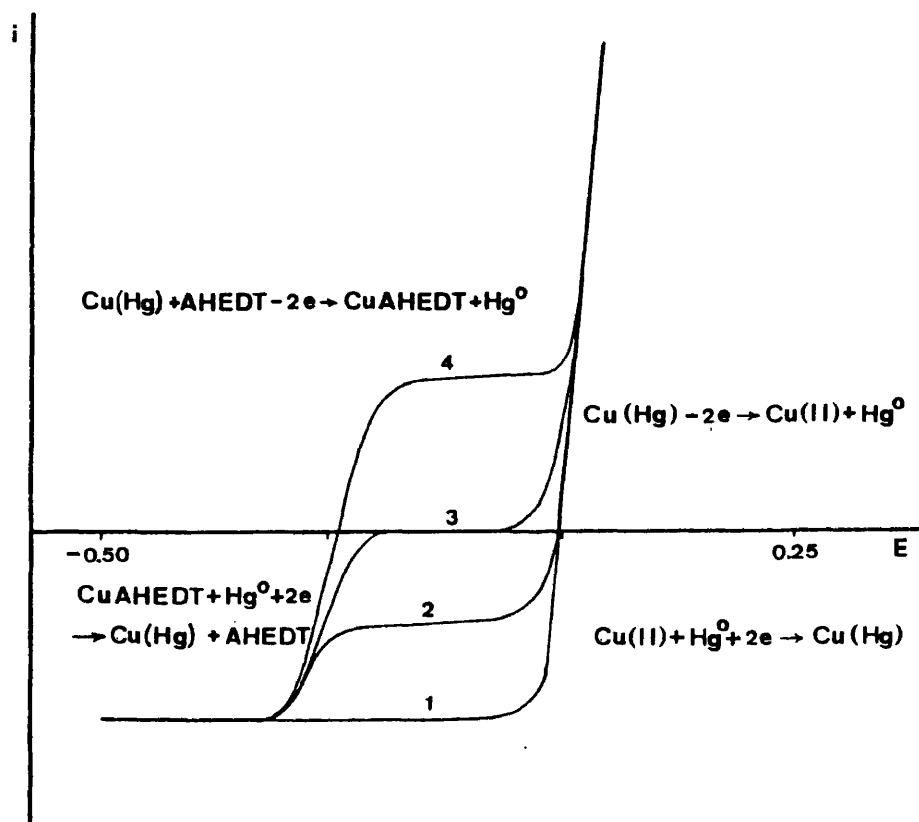


Fig.38.-Curvas i - E sobre un electrodo de gota colgante de Cu(Hg) a $\text{pH}=5,1$ (AcOH/AcO^-), $S=20\mu\text{A}$, $v=10\text{mV/s}$, $E_b=-0,50\text{V}$ de: (1) $\text{Cu(II)} 4 \cdot 10^{-3}\text{M}$; (2) $\text{CuAHEDT } 2 \cdot 10^{-3}\text{M} + \text{Cu(II)} 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$; (3) - $\text{CuAHEDT } 4 \cdot 10^{-3}\text{M}$; (4) $\text{CuAHEDT } 4 \cdot 10^{-3}\text{M} + \text{AHEDT } 4 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

Aplicando la ecuación de NERNST a dicha reacción tendremos:

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu(Hg)]} \right)$$

Para proceder a la determinación de E_1^0 (a una concentración constante de Cu metálico en la amalgama) y de la pendiente de la ecuación de NERNST para esta reacción, se han medido con el electrodo de amalgama líquida de cobre los potenciales redox de disoluciones de Cu^{2+} libre cuya concentración variaba desde $5 \cdot 10^{-5} M$ a $10^{-2} M$, y cuya fuerza iónica se ha mantenido constante a $0,1 M$ con KNO_3 como electrolito soporte. La temperatura a la cual se han realizado todas las medidas ha sido regulada a $20 \pm 1^\circ C$. Con el fin de no tomar en consideración el posible potencial de unión líquida que se produciría si se trabajara en disoluciones de fuerte acidez, y al mismo tiempo que no exista peligro de hidrólisis de los iones cúpricos libres se ha ajustado el valor del pH de todas las soluciones empleadas en este calibrado entre 3,0 y 4,5 con HNO_3 .

La medida de los potenciales de las disoluciones que no contienen más que iones Cu^{2+} libres ha de efectuarse en los primeros segundos de la vida de la gota, habiéndose observado que se mantenía constante la lectura aproximadamente durante veinte segundos para ir evolucionando después con el tiempo hacia potenciales cada vez más positivos. Este fenómeno se achacó en un principio a fenómenos de oxidación de la superficie de la gota por el oxígeno residual disuelto en la solución a medir, el cual es prácticamente imposible de eliminar por burbujeo de N_2 puro. Esta hipótesis se contradice con el hecho de que las amalgamas empleadas para los distintos cationes que se estudian

en el presente trabajo son, en teoría, más fáciles de oxidar -- que la amalgama de cobre (si bien todas ellas son, a diferencia de ésta, muy diluidas en el metal que forma la amalgama) y, sin embargo, el potencial que adoptan en disoluciones conteniendo - sus cationes respectivos es estable por un tiempo mucho más pro- longado (incluso diez minutos). De cualquier modo, las líneas - de calibrado obtenidas con electrodos de composición como la -- utilizada por nosotros, permiten obtener resultados satisfacto- rios siempre y cuando la medida del potencial se efectúe en --- esos primeros segundos, por lo que no se ha profundizado más en esta cuestión, aunque queda pendiente para futuras investigacio- nes si empleando como electrodos indicadores amalgamas más di-- luidas puede evitarse, o al menos mitigarse, este fenómeno. En tales primeros instantes se ha comprobado que el potencial de - una disolución dada de Cu^{2+} adopta valores estables y reproduci- bles cuando se mide con distintas gotas de amalgama.

Siguiendo este procedimiento experimental se ha obte- nido la recta de calibrado que aparece en la figura 39. La orde- nada en el origen de esta recta $E = f(-\log [\text{Cu}^{2+}])$ proporció- na el valor del potencial normal condicional (para una concen- tración de cobre metálico en la amalgama de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$) del par óxido-reductor Cu(Hg)/Cu^{2+} , resultando ser $E_1^0 = 132 \pm 1 \text{ mV}$. La pendiente de la recta obtenida da el valor de $\frac{2,303RT}{nF}$, sien- do de $29,5 \pm 0,3 \text{ mV}$. Por consiguiente, la relación experimental obtenida entre el valor del potencial medido con el electrodo - de gotas de Cu(Hg) y la concentración de iones Cu^{2+} libres en - disolución es de:

$$p\text{Cu} = \frac{132 - E_{\text{medido}}(\text{mV})}{29,5}$$

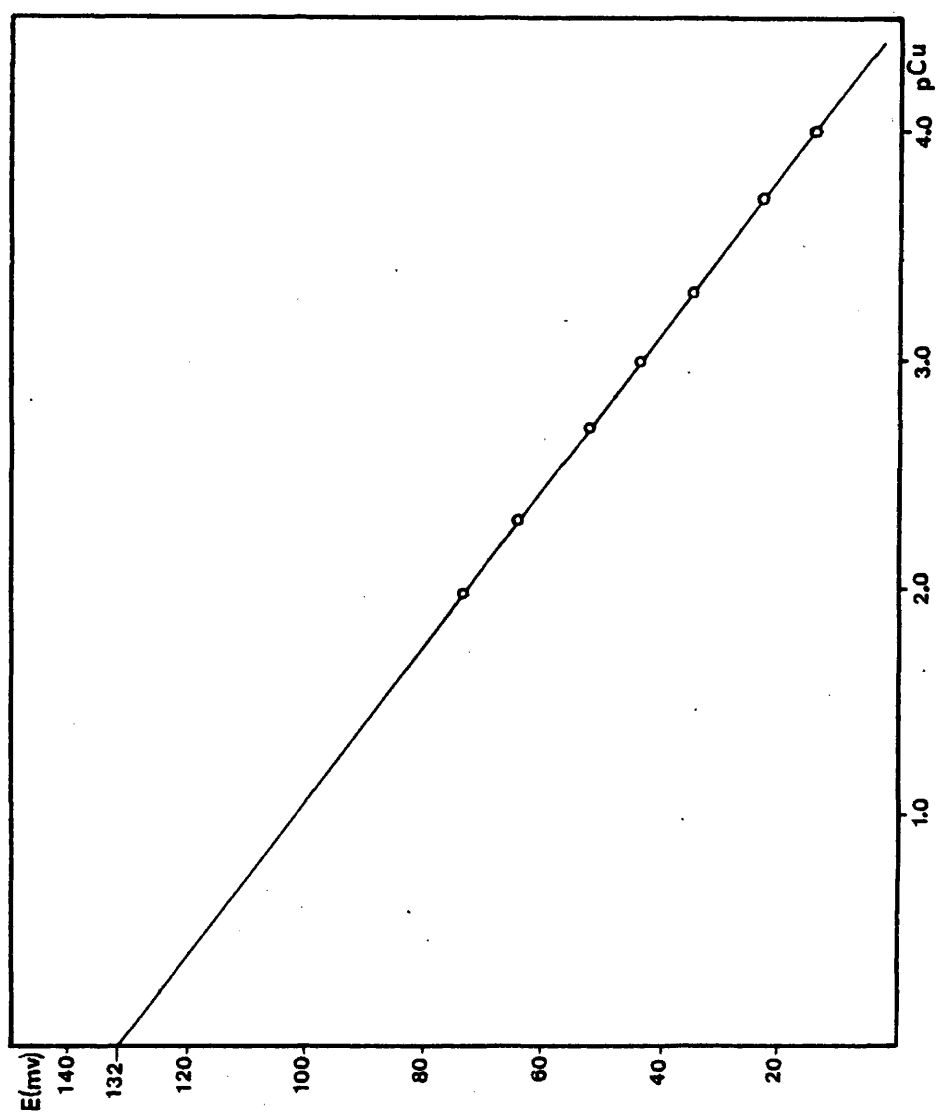


Fig. 39.- Calibrado del electrodo de amalgama líquida de cobre.

Con el fin de conseguir una precisión más grande en todas las series de medidas que se han llevado a cabo durante el tratamiento de los diferentes complejos estudiados, se ha procedido, en todas las ocasiones en que se ha fabricado un electrodo nuevo de Cu(Hg), a su calibrado individual antes de emplearlo como indicador del pCu libre en disolución. Experimentalmente se ha podido observar que en ocasiones existen diferencias de unas pocas unidades de milivoltio en las ordenadas en el origen proporcionadas por las rectas de calibrado de los distintos electrodos fabricados (normalmente oscilan todas esas diferencias dentro de ± 5 mV del valor de E_1^0 dado), debidas a pequeñas variaciones en las condiciones experimentales de fabricación. Por esta razón, todos los electrodos utilizados se han calibrado por separado refiriendo todos ellos a uno que se toma como patrón ($E_1^0 = 132$ mV), por medio de la suma, a todos los potenciales medidos con un electrodo determinado, de la diferencia entre el E_1^0 patrón y el E_1^0 obtenido con ese electrodo particular que se está usando. La elección de ese valor patrón de E_1^0 se lleva a cabo promediando todos los valores de E_1^0 obtenidos mediante los calibrados individuales de la totalidad de los electrodos de amalgama de cobre fabricados y utilizados en las medidas potenciométricas.

III.3.4.- Determinación de constantes de estabilidad de complejos binarios Cu(II)-ligandos polidentados (ácidos aminopolycarboxílicos).

En este apartado van a aplicarse los principios expuestos en la parte teórica sobre la determinación potenciométrica de constantes de estabilidad de complejos por el método -

de RINGBOM-HARJU a diversos ligandos complejantes, que proporcionen sistemas complejos con los iones Cu(II) capaces de dar una respuesta reversible utilizando el electrodo de amalgama líquida fabricado y calibrado previamente.

Conviene citar aquí el hecho de que cada medida individual del potencial, que se realiza a lo largo de todas las series de medidas que se efectúan con los distintos complejos a estudiar, se ha llevado a cabo con una gota virgen de la amalgama y en los primeros segundos de la vida de la misma (ver apartado III.3.3.), si bien, cuando se trabaja en presencia de reactivo complejante, se comprueba experimentalmente que las medidas de potencial permanecen fijas y estables (naturalmente siempre son reproducibles) durante mucho más tiempo (incluso tres o más minutos a pH no muy básicos) que cuando sólo existían iones Cu^{2+} libres en disolución.

Todas las disoluciones de trabajo se han mantenido a una temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$, y su fuerza iónica fijada a 0,1M con KNO_3 , habiendo sido previamente desoxigenadas con N_2 purísimo y mantenidas después bajo atmósfera inerte de nitrógeno durante las valoraciones.

Las reacciones de complejación de los iones cúprico con los iones hidroxilo se han tenido en cuenta utilizando en los cálculos el coeficiente $\alpha_{\text{Cu(OH)}}$, para cada valor de pH, por medio de la ecuación (153):

$$\alpha_{\text{Cu(OH)}} = 1 + 10^{-8,0} [\text{H}^+]^{-1}$$

en la cual no se han efectuado correcciones de fuerza iónica debido a la influencia prácticamente nula que estas reacciones van a tener sobre las reacciones de complejación estudiadas.

III.3.4.1.- Complejos Cu(II)-Acido nitrilotriacético (ANT).

Las principales características de este ligando fueron ya convenientemente comentadas en el caso de sus complejos con Hg(II) (apartado III.2.3.5.).

Los valores de los cologarismos de las constantes de disociación sucesivas de este ligando a 20°C y $\mu = 0,1$ M (en este caso coinciden los valores tanto en medio 0,1M en KCl como en medio 0,1M en KNO₃, ya que los complejos clorurados de cobre (II) son muy poco estables y con esa concentración de Cl⁻ no se forman --log K₁ = 0,1 y log β_2 = -0,5-- son (205,206):

$$1,89; 2,49; 9,73$$

y por tanto el coeficiente $\alpha_{\text{ANT(H)}}$ a esa temperatura y esa fuerza iónica vendrá expresado por:

$$\alpha_{\text{ANT(H)}} = 1 + 10^{9,73} [\text{H}^+] + 10^{12,22} [\text{H}^+]^2 + 10^{14,11} [\text{H}^+]^3$$

Con objeto de estudiar el complejo de estequiometría 1:1 se han escogido unas concentraciones molares iniciales de Cu(II) y de ANT de modo que:

$$\frac{C_{\text{Cu(II)}}}{C_{\text{ANT}}} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} = \frac{0,5}{1}$$

Valorando una disolución de este tipo con KOH 0,1M y midiendo con el electrodo de Cu(Hg) el potencial redox que va adoptando la disolución a diferentes valores de pH se han calculado los datos expuestos en la tabla XXI.

En la figura 40 se han representado los puntos experi

TABLA XXI

Determinación potenciométrica de la constante de estabilidad del complejo 1:1, Cu(II)-ANT, por el método de RINGBOM-HARJU.

(50 ml de disolución donde $C_{Cu}=5 \cdot 10^{-3}M$, $C_{ANT}=10^{-2}M$, $\mu=0,1M$ con KNO_3 , $T = 20 \pm 1^\circ C$).

KOH (ml)	pH	E (mV)	pCu	$\log \alpha_{ANT(H)}$	$\log \frac{[CuANT]'}{[ANT]'}$	$\leq 1:1$
0,00	2,58	-35,5	5,68	7,45	0,00	13,13
2,06	2,90	-47,5	6,08	6,98	"	13,06
2,80	3,12	-54,5	6,32	6,71	"	13,03
3,38	3,43	-64,5	6,66	6,35	"	13,01
3,62	3,67	-71,5	6,90	6,09	"	12,99
3,84	4,03	-82,5	7,27	5,71	"	12,98
3,92	4,42	-94	7,66	5,32	"	12,98
3,96	4,71	-102,5	7,95	5,02	"	12,97
4,00	5,29	-120	8,54	4,44	"	12,98
4,06	5,57	-128	8,81	4,16	"	12,97
4,14	6,00	-140,5	9,24	3,73	"	12,97
4,22	6,26	-148	9,49	3,47	"	12,96
4,32	6,50	-155	9,73	3,23	"	12,96
4,48	6,73	-161,5	9,95	3,00	"	12,95
4,74	6,99	-169	10,20	2,74	"	12,94
5,00	7,20	-175,5	10,42	2,53	"	12,95
5,42	7,51	-184,5	10,73	2,22	"	12,95
5,76	7,70	-190	10,92	2,03	"	12,95
6,28	8,01	-199,5	11,24	1,73	"	12,97
6,60	8,22	-206	11,46	1,52	"	12,98
7,02	8,52	-215	11,76	1,24	"	13,00
7,26	8,70	-221	11,97	1,07	"	13,04
7,64	9,01	-231,5	12,32	0,80	"	13,12
7,88	9,20	-237,5	12,53	0,64	"	13,17
8,50	9,66	-253,5	13,07	0,34	"	13,41
8,78	9,86	-260	13,29	0,24	"	13,53
9,30	10,18	-270	13,63	0,13	"	13,76
10,00	10,49	-280	13,97	0,07	"	14,04
10,70	10,71	-286,5	14,19	0,04	"	14,23
11,86	10,98	-294,5	14,46	0,02	"	14,48
13,16	11,19	-301	14,68	0,01	"	14,69

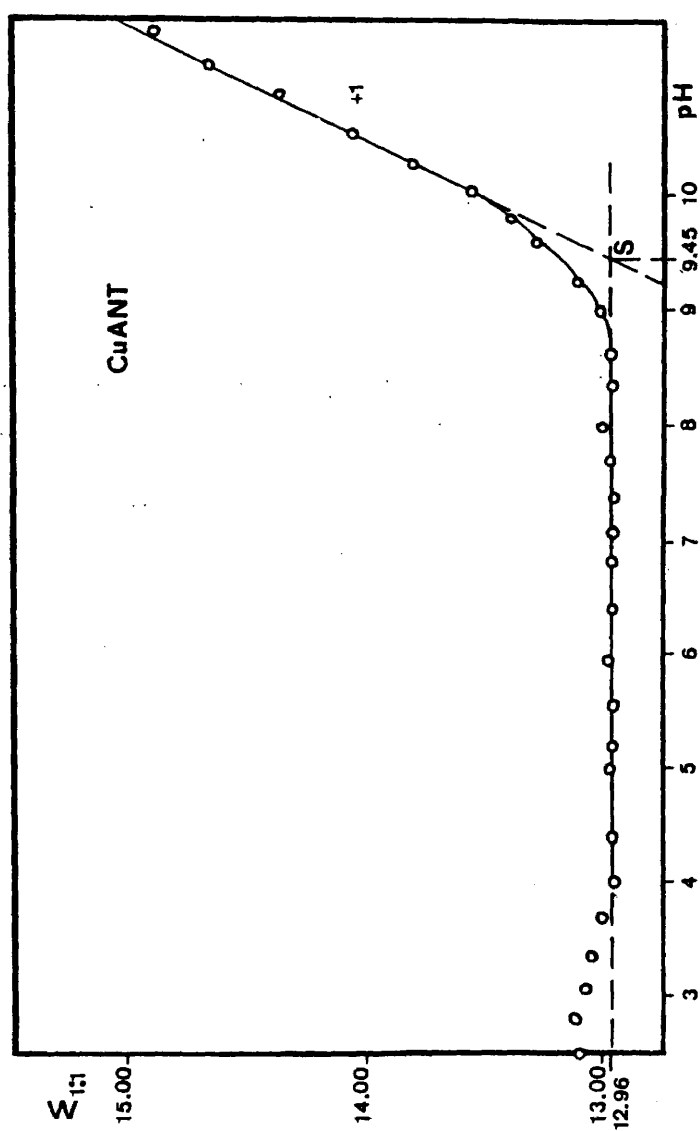


Fig. 40.- Determinación de constantes de formación de complejos Cu(II)-ANT a partir de medidas de potencial y de pH.

mentales de coordenadas $\Sigma_{1:1}$ y pH, donde $\Sigma_{1:1}$ viene expresado por la ecuación:

$$\Sigma_{1:1} = pCu + \log \alpha_{ANT(H)} + \log \left(\frac{[CuANT]'}{[ANT]'} \right)$$

y donde el subíndice 1:1 indica el hecho de que se trata de un complejo de estequiometría 1:1.

Del hábito de la curva obtenida puede deducirse la existencia, en el rango de pH estudiado, de las especies complejas CuANT y CuANTOH. La ordenada del mínimo de la curva, o lo que es lo mismo del palier definido por los puntos experimentales proporciona el valor de $\log K_{CuANT}^{Cu,ANT}$:

$$\log K_{CuANT}^{Cu,ANT} = 12,96$$

Por otra parte la abscisa del punto de intersección de la paralela al eje de abscisas, de ordenada 12,96, con la tangente a la curva de pendiente (+1) es igual al $-\log K_{CuANTOH}^{CuANT,-H}$:

$$\log K_{CuANTOH}^{CuANT,-H} = -9,45$$

A continuación se ha procedido a efectuar un estudio estadístico elemental de cinco determinaciones, obteniéndose los resultados siguientes:

Serie nº	$\log K_{CuANT}^{Cu,ANT}$	\bar{x}	σ_{n-1}	s_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot s_m$
1	12,96				
2	12,98				
3	12,95	12,96	0,034	0,015	$12,96 \pm 0,04$
4	13,01				

Serie nº	$\log K_{\text{Cu,ANT}}^{\text{Cu,ANT}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
5	12,92	12,96	0,034	0,015	$12,96 \pm 0,04$

con valor del parámetro t de STUDENT de 2,776 (95 % de confianza).

La ecuación de la curva $\Sigma_{1:1} = f(\text{pH})$ calculada según estos valores es:

$$\Sigma_{1:1} = 12,96 + \log(1 + 10^{-9,45} [\text{H}^+]^{-1}) = f(\text{pH})$$

No se ha llevado a cabo el estudio potenciométrico -- del complejo de estequiometría 1:2, $\text{Cu}(\text{ANT})_2$, debido a que presenta escaso interés analítico, puesto que su estabilidad es mucho menor que la del complejo 1:1.

III.3.4.2.- Complejos Cu(II)-Acido N'-(2-hidroxietil)etilendiamino-N,N,N'-triacético (AHEDT).

Las características estructurales y quelatantes de este ligando han sido tratadas en el apartado III.2.3.4., con ocasión del estudio de sus complejos con $\text{Hg}(\text{II})$.

A 20°C y fuerza iónica 0,1 M en KNO_3 los cologarismos de las constantes de disociación sucesivas de este ácido son -- (188):

2,51; 5,31; 9,86

y, por consiguiente, en las condiciones experimentales citadas el valor del coeficiente $\alpha_{\text{AHEDT}(\text{H})}$ podrá calcularse mediante --

la relación:

$$\alpha_{\text{AHEDT(H)}} = 1 + 10^{9,86} [\text{H}^+] + 10^{15,17} [\text{H}^+]^2 + 10^{17,68} [\text{H}^+]^3$$

Dada la configuración estructural del AHEDT, y a semejanza con el AEDT, se puede descartar la posibilidad de la formación de complejos de estequiometría superior a la 1:1 con los iones Cu(II), por lo que la relación inicial de concentraciones molares escogida para estudiar el complejo 1:1 ha sido en esta ocasión de:

$$\frac{C_{\text{Cu(II)}}}{C_{\text{AHEDT}}} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-3}} = \frac{1}{2}$$

Valorando esta disolución con KOH 0,1 M y midiendo el potencial con ayuda del electrodo de Cu(Hg), previamente calibrado, se han obtenido los datos experimentales consignados en la tabla XXII.

El análisis de la curva, definida por los puntos experimentales $\Sigma_{1:1}$ y pH, que está representada en la figura 41 -- permite concluir que, en el rango de pH estudiado, existen los complejos CuAHEDT y CuAHEDTOH, siendo, en este caso, el sumatorio $\Sigma_{1:1}$:

$$\Sigma_{1:1} = p\text{Cu} + \log \alpha_{\text{AHEDT(H)}} + \log \left(\frac{[\text{CuAHEDT}']}{[\text{AHEDT}']} \right)$$

La ordenada del palier paralelo al eje de abscisas que definen dichos puntos experimentales es igual a $\log K_{\text{CuAHEDT}}^{\text{CuAHEDT}}$:

$$\log K_{\text{CuAHEDT}}^{\text{CuAHEDT}} = 17,53$$

TABLA XXII

Determinación de las constantes de estabilidad de los complejos Cu(II)-AHEDT mediante medidas de potencial realizadas con un electrodo de Cu(Hg) a diferentes pH.

(50 ml de solución donde $C_{Cu} = 2 \cdot 10^{-3} M$, $C_{AHEDT} = 4 \cdot 10^{-3} M$, $\mu = 0,1 M$ - con KNO_3 , $T = 20 \pm 1^\circ C$).

KOH(ml)	pH	E(mV)	pCu	$\log \alpha_{T(H)}$	$\log \left(\frac{\gamma_{(CuT)^+}}{\gamma_{T^+}} \right)$	$\Sigma_{1:1}$
0,00	2,97	-110,5	8,22	9,36	0,00	17,58
0,84	3,24	-126	8,75	8,77	"	17,52
1,32	3,51	-143	9,32	8,20	"	17,52
1,56	3,72	-155,5	9,75	7,77	"	17,52
1,82	4,12	-179,5	10,56	6,97	"	17,53
1,96	4,40	-196	11,12	6,43	"	17,55
2,10	4,67	-210,5	11,61	5,92	"	17,53
2,26	4,89	-222	12,00	5,53	"	17,53
2,40	5,09	-232	12,34	5,19	"	17,53
2,66	5,41	-246,5	12,83	4,70	"	17,53
2,80	5,59	-254	13,08	4,45	"	17,53
3,02	5,90	-266	13,49	4,06	"	17,55
3,20	6,35	-281	14,00	3,55	"	17,55
3,28	6,69	-293	14,41	3,19	"	17,60
3,36	7,76	-326	15,53	2,10	"	17,63
3,44	8,30	-342	16,07	1,57	"	17,64
3,48	8,49	-348	16,27	1,39	"	17,66
3,56	8,72	-354,5	16,49	1,17	"	17,66
3,70	9,02	-363	16,78	0,90	"	17,68
3,84	9,21	-368,5	16,97	0,74	"	17,71
4,14	9,49	-376	17,22	0,52	"	17,74
4,42	9,69	-381	17,39	0,39	"	17,78
5,00	10,01	-388	17,63	0,23	"	17,86
5,40	10,22	-393	17,80	0,16	"	17,96
6,06	10,51	-399,5	18,02	0,09	"	18,11
6,62	10,71	-404,5	18,19	0,06	"	18,25
7,74	11,01	-412,5	18,46	0,03	"	18,49
8,92	11,21	-418	18,64	0,02	"	18,66
10,00	11,33	-421,5	18,76	0,01	"	18,77

T = AHEDT

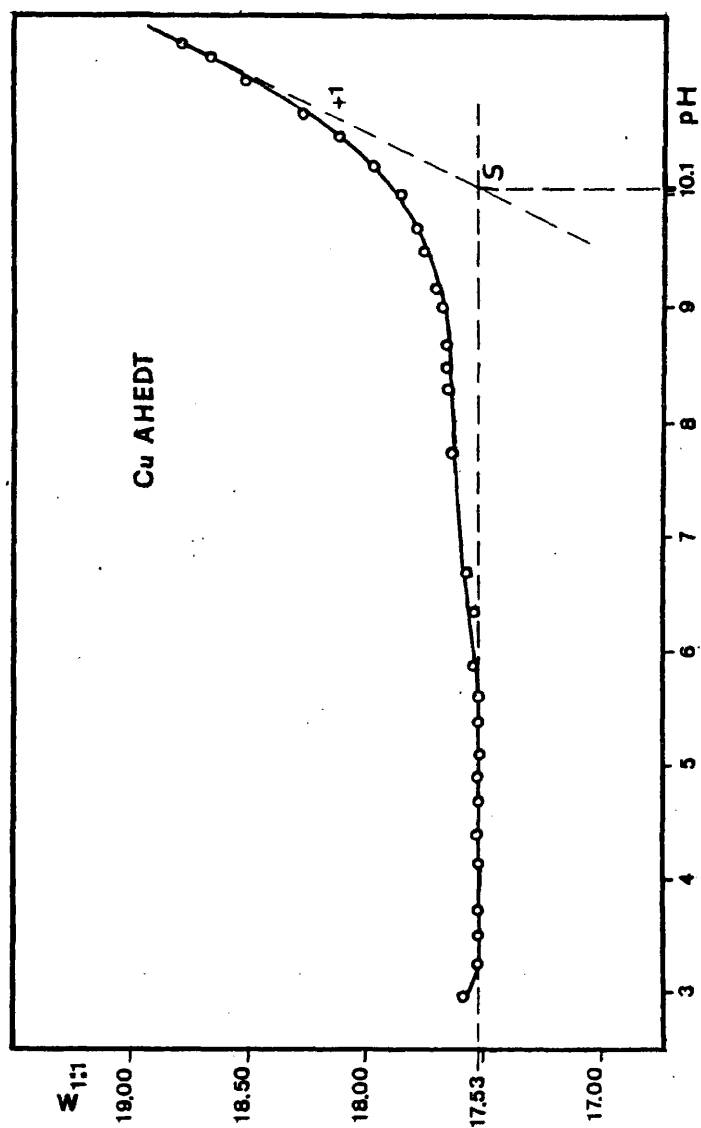


Fig.41.-Determinación de constantes de estabilidad de los complejos

Cu(II)-AHEDT mediante el método de RINGBOM-HARJU.

mientras que la abscisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (41) con la recta paralela al eje de abscisas de ordenada 17,53 es igual a $-\log K_{\text{CuAHEDTOH}}^{\text{CuAHEDT}, -H}$:

$$\log K_{\text{CuAHEDTOH}}^{\text{CuAHEDT}, -H} = -10,1$$

Es conveniente señalar en esta ocasión el hecho de -- que la rama ascendente hacia pH altos solamente se confunde con la recta tangente a la curva de pendiente (41) en los puntos experimentales de pH más básicos, (de ahí el bajo valor de la --- constante de formación del complejo básico obtenido), por lo -- que en la gráfica 41 sólo unos pocos puntos definen dicha zona válida para calcular la constante buscada, lo que implica que -- la precisión con la que ésta ha sido determinada sea menor en -- este caso que cuando la tangente de pendiente (41) viene definida por un mayor número de puntos experimentales. Esto lo hemos querido reflejar escribiendo únicamente un decimal en el valor de la constante obtenida. No se han realizado medidas a valores más altos de pH ya que, en esas condiciones, la obtención de -- lecturas de potencial precisas y reproducibles es difícil. Esto es debido a que en medio muy básico se ve favorecida la oxida-- ción de la gota de amalgama que constituye el electrodo indicador, lo que da como resultado que, en esa zona de pH, dicha lectura se vea muy dificultada e incluso sea imposible de realizar.

Cinco determinaciones análogas y sucesivas de la constante de formación $K_{\text{CuAHEDT}}^{\text{Cu}, \text{AHEDT}}$ han arrojado los resultados siguientes:

Serie nº	$\log K_{\text{CuAHEDT}}^{\text{Cu, AHEDT}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	s_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot s_m$
1	17,53				
2	17,50				
3	17,50	17,53	0,031	0,014	$17,53 \pm 0,04$
4	17,55				
5	17,57				

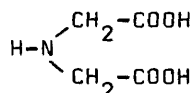
con un t de STUDENT de 2,776 (95% de confianza).

La ecuación de la curva $\Sigma_{1:1} = f(\text{pH})$ calculada según los valores obtenidos es:

$$\Sigma_{1:1} = 17,53 + \log (1 + 10^{-10,1} [\text{H}^+]^{-1}) = f(\text{pH})$$

III.3.4.3.- Complejos Cu(II)-Ácido iminodiacético (AIDA).

El ácido iminodiacético o ácido dimetilamino- α - α' -dicarboxílico tiene como fórmula:



En esta ocasión van a utilizarse las constantes de disociación sucesivas de este ácido calculadas a 25°C y fuerza iónica 0,1 en KNO_3 , con el fin de calcular la constante de estabilidad de su complejo con Cu(II) en esas condiciones experimentales. Los logaritmos de dichas constantes son (207,208):

2,58; 9,33

Los valores de $\alpha_{\text{AIDA(H)}}$ utilizando las constantes de protonación dadas anteriormente se calculan a partir de la ecuación

ción:

$$\alpha_{\text{AIDA(H)}} = 1 + 10^{9,33} [\text{H}^+] + 10^{11,91} [\text{H}^+]^2$$

De los dos complejos conocidos, de estequiometrías -- 1:1 y 1:2, que forma este ligando con los iones Cu(II) sóloamente vamos a calcular potenciométricamente, en las condiciones experimentales ya expuestas, la constante de formación del complejo 1:1, pues será ésta un dato que necesitaremos cuando se estudien complejos de ligando mixto donde el principal será el ---- Cu(II)-AIDA, de estequiometría más sencilla.

Para determinar la constante de estabilidad de dicho complejo se han empleado unas concentraciones molares iniciales de catión metálico y de ligando:

$$\frac{C_{\text{Cu(II)}}}{C_{\text{AIDA}}} = \frac{10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} = \frac{1}{2}$$

Valorando una disolución de este tipo, con KOH de concentración adecuada, se han efectuado las medidas de potencial y de pH que permiten la obtención de todos los parámetros indicados en la tabla XXIII.

Los puntos experimentales de coordenadas $\Sigma_{1:1}$ y pH - están representados en la figura 42, donde $\Sigma_{1:1}$ viene definido como:

$$\Sigma_{1:1} = p\text{Cu} + \log \alpha_{\text{AIDA(H)}} + \log \left(\frac{[\text{CuAIDA}']}{[\text{AIDA}']} \right)$$

La ordenada del mínimo de la curva definida por tales puntos proporciona el valor de $\log K_{\text{Cu,AIDA}}^{\text{CuAIDA}}$:

TABLA XXIII

Determinación potenciométrica de la constante de formación del complejo 1:1, Cu(II)-Acido iminodiacético por el método de RINGBOM-HARJU.

(50 ml de disolución donde $C_{Cu}=10^{-3}M$, $C_{AIDA}=2.10^{-3}M$, $\mu=0,1M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^{\circ}C$).

KOH(ml)	pH	E(mV)	pCu	$\log \alpha_{I(H)}$	$\log \frac{[CuI']}{[I']}$	$\Sigma_{1:1}$
0,00	3,05	11	4,10	6,41	-0,07	10,44
1,20	3,32	2	4,41	6,08	-0,03	10,46
1,68	3,51	-4	4,61	5,87	-0,02	10,46
2,20	3,85	-15	4,98	5,50	-0,01	10,47
2,52	4,33	-29,5	5,47	5,01	0,00	10,48
2,60	4,60	-38	5,76	4,73	"	10,49
2,74	5,39	-62	6,58	3,94	"	10,52
2,82	5,64	-69,5	6,83	3,69	"	10,52
2,96	5,99	-79,5	7,17	3,34	"	10,51
3,12	6,23	-87	7,42	3,10	"	10,52
3,40	6,65	-100,5	7,88	2,68	"	10,56
3,60	6,95	-110	8,20	2,38	"	10,58
3,80	7,25	-119	8,51	2,08	"	10,59
3,98	7,51	-127	8,78	1,83	"	10,61
4,12	7,79	-136	9,08	1,55	"	10,63
4,20	7,99	-142,5	9,31	1,36	"	10,67
4,36	8,45	-157	9,80	0,93	"	10,73
4,46	8,71	-165	10,07	0,71	"	10,78
4,54	9,03	-176	10,44	0,48	"	10,92

I = AIDA

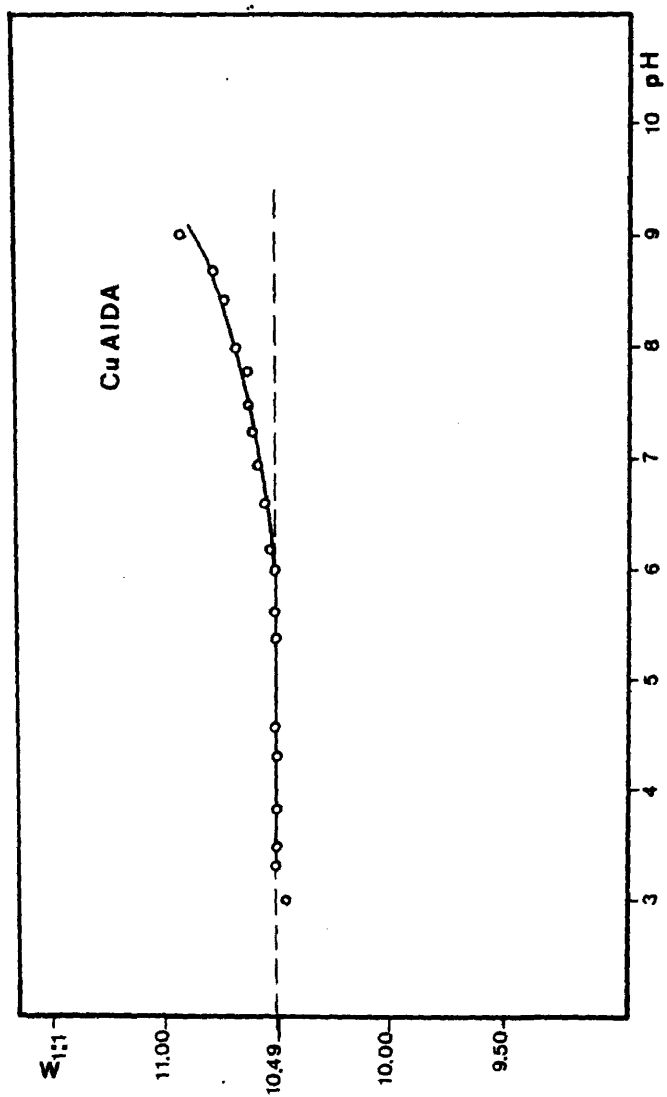


Fig. 42.- Determinación potenciométrica por el método de RINGBOM-HARJU de la constante de formación del complejo 1:1 Cu(II)-AIDA.

$$\log K_{\text{CuAIDA}}^{\text{Cu,AIDA}} = 10,49$$

Aunque a valores de pH altos parece definirse una rama ascendente que significaría la existencia de complejos básicos del tipo CuAIDAOH, no hemos podido efectuar medidas de potencial suficientemente significativas como para obtener una rama básica explotable y, por consiguiente, preferimos no dar ninguna constante para ese posible complejo básico.

Los resultados obtenidos en cinco determinaciones de la constante de formación del complejo CuAIDA han sido:

Serie nº	$\log K_{\text{CuAIDA}}^{\text{Cu,AIDA}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	10,49				
2	10,52				
3	10,56	10,50	0,042	0,019	$10,50 \pm 0,05$
4	10,48				
5	10,45				

con un factor t de STUDENT de 2,776 (95% de probabilidad).

III.3.4.4.- Discusión de resultados.

En un reciente trabajo de E. STILL (209) se utilizó un electrodo selectivo de cobre para investigar complejos ternarios cobre (II)-ANT por medio de medidas combinadas de pH y de pM. Según el autor esta investigación fue inducida por dos artículos recientes (210,211) que sugerían que un electrodo selectivo de cobre no podía ser empleado para la evaluación de la estabilidad de los complejos Cu-ANT y Cu-AEDT.

Con el objetivo de estudiar el comportamiento del --- electrodo selectivo usado por él frente a un sistema conocido, E. STILL escogió el sistema Cu-ANT, obteniendo una representa-- ción de los valores calculados de la constante condicional $\log K_{Cu,L}^{(CuL)}$ en función del pH muy parecida a la obtenida por noso-- tros con el electrodo de Cu(Hg) (figura 40) entre pH 3 y pH 7, aunque presentando una curvatura dicha representación hacia va-- lores menores de $\log K'$ que los que se deberían producir teóri-- camente entre pH 7-11. Esto fue achacado por dicho autor a la - influencia de la formación del complejo $Cu(ANT)_2$. La relación - C_{Cu}/C_{ANT} empleada por E. STILL fue de 0,59:1. Para conseguir --- ajustar la curva experimental que obtiene corrigió la constante $\log K_{(CuL)}^{Cu,L}$, debido a la formación del complejo biligando se gún las ecuaciones de balance de masas y las deducidas en la -- parte teórica del presente trabajo como correcciones matemáti-- cas para este tipo de complejos (apartado II.2.1.1.1.), con lo cual consigue una representación idéntica a la representada en la figura 40, en todo su trazado.

Hay que destacar que en nuestras experiencias efectua-- das con el electrodo de amalgama de cobre, y realizando las me-- didas como se ha detallado precedentemente, no hemos tenido nin-- gún problema del tipo del presentado por el autor citado, ya - que la diferencia numérica entre los diversos valores de $\Sigma_{1:1}$ que conforman el palier paralelo al eje de abscisas, que se ob-- serva en la mencionada figura 40, es tan solo de 0,04 unidades de logaritmo en el caso más desfavorable (ver tabla XXI), lo -- cual está dentro de la precisión con que puede llevarse a cabo la determinación de la constante.

Asímismo dicho autor pudo detectar un complejo básico $CuANT(OH)_2$, que en nuestro caso no se ha podido observar, debi--

do a los problemas de oxidación de la gota que constituye el electrodo, a valores de pH muy básicos (mayores aproximadamente de 11,3) comentados en apartados anteriores. La formación de ese complejo ocurre por encima de pH 12 (209).

Con objeto de comparar el método de determinación empleado por nosotros, así como el tipo de electrodo utilizado, con otros métodos de cálculo de constantes de formación de complejos se recogen a continuación en la tabla XXIV los datos bibliográficos de que se dispone sobre este sistema Cu(II)-ANT.

TABLA XXIV

Valores de las constantes de estabilidad de los complejos Cu(II)-ANT, obtenidos potenciométricamente con un electrodo de gota colgante de Cu(Hg) por el método de RINGBOM-HARJU a $\mu = 0,1M$ con KNO_3 y $T=20 \pm 1^\circ C$.

$\log K_{CuANT}^{Cu,ANT}$	$\log K_{CuANTOH}^{CuANT,-H}$
$12,96 \pm 0,04$	$-9,45 \pm 0,07$
13,05(205); 13,11(212)	-9,61(216); -9,60(209)
12,96(213); 12,68(214)	-9,3 (153); -9,14(217)
12,96(215); 13,19(209)	

(153): $\mu = 0,1M$; $T=20$ ó $25^\circ C$.

(205): $\mu = 0,1M$ $KClO_4$; $T=20^\circ C$; distribución en dos fases.

(209): $\mu = 0,1M$ $NaNO_3$; $T=25^\circ C$; electrodo selectivo de cobre.

- (212): $\mu = 0,10$ KNO₃; T=0,4°C; electrodo de vidrio.
 (213): $\mu = 0,1$ KNO₃; T=20°C; polarografía.
 (214): $\mu = 0,1$ KCl; T=20°C; electrodo de vidrio.
 (215): $\mu = 0,1$ KCl; T=20°C; polarografía.
 (216): $\mu = 0,07-0,08$ KNO₃; T=25°C; electrodo de vidrio.
 (217): $\mu = 0,1$ KNO₃; T=25°C; electrodo de vidrio.

Como puede apreciarse, los resultados obtenidos por nosotros mediante el método de RINGBOM-HARJU, empleando un electrodo gotero de amalgama de cobre coinciden perfectamente con los bibliográficos existentes.

La estructura cristalina de la sal sódica de CuANT ha sido determinada (218), mostrando una coordinación octaédrica distorsionada para el cobre con cuatro enlaces Cu-ANT y dos uniones adicionales con moléculas adyacentes de ANT. En disolución acuosa estos últimos enlaces son reemplazados probablemente por moléculas de agua, lo que explica convenientemente la capacidad de este sistema para formar complejos de ligando mixto.

J.ISRAELI y col. (217) han demostrado, mediante medidas de la constante de formación del complejo CuANTOH a diferentes temperaturas y posterior cálculo de ΔH° y ΔS° , que la reacción de hidrólisis de los nitrilotriacetatos metálicos es una reacción endotérmica, y que se obtiene para esta reacción una entropía negativa, pues el protón liberado está solvatado y por consiguiente se produce un aumento del orden en el sistema.

Por lo que respecta a los complejos Cu(II)-AHEDT los valores bibliográficos de que disponemos de la constante $\log K_{Cu,AHEDT}^\circ$ son: 17,4 (185) (29,6°C; $\mu = 0,1$ KCl; electrodo de vidrio), 17,55 (219) (20°C; $\mu = 0,1$ KNO₃; electrodo de vidrio), no habiéndose encontrado tabulada la constante de formación del --

complejo básico CuAHEDTOH. Como puede verse, la concordancia -- del valor obtenido por nosotros con el encontrado en la bibliografía, en las mismas condiciones experimentales, es total.

En lo que se refiere a los complejos de Cu(II) con -- AIDA indicaremos que la posible formación de complejos de estequimetría 1:2, y su influencia en el cálculo de la constante -- del complejo 1:1, ha sido tomada en cuenta, considerando la --- constante $K_{CuAIDA, AIDA}^{Cu(AIDA)_2}$ tomada de la bibliografía, con el fin de calcular el término $\log (\frac{[CuAIDA]'}{[AIDA]'})$ del sumatorio $\sum_{1:1}$ según las ecuaciones:

$$[CuAIDA]' = \frac{V_i}{V_t} C_{Cu} - [Cu]' - [CuAIDA_2]'$$

$$[AIDA]' = \frac{V_i}{V_t} (C_{AIDA} - C_{Cu}) + [Cu]' - [CuAIDA_2]'$$

Se ha comprobado que utilizando una solución en la -- que $C_{Cu}:C_{AIDA}$ fuera 0,5:1, el cociente $\frac{[CuAIDA]'}{[AIDA]'}$ calculado de la manera anterior es igual a la unidad, en tanto en cuanto que $[Cu]'$ es despreciable frente a C_{Cu} , con lo que no es necesario tomar en consideración este fenómeno para calcular la constante de estabilidad del complejo 1:1. Asimismo, los valores de $\log (\frac{[CuAIDA]'}{[AIDA]'})$ que aparecen en los -- primeros puntos de la serie de medidas efectuada para el complejo CuAIDA, donde dicho cociente no es igual a la unidad y por -- tanto su logaritmo no es cero, sólo se ven afectados en la cuarta cifra decimal al tener en cuenta la $[CuAIDA_2]'$, por lo que tal corrección resulta completamente despreciable.

Los resultados bibliográficos respecto del logaritmo de la constante de formación de este complejo CuAIDA son: 10,63 (220) (20°C; $\mu=0,1$ KNO₃; electrodo de vidrio), 11,70 (212) ----

(0,4°C; $\mu = 0,10$ KNO₃; electrodo de vidrio), 10,55 (221) (30°C; $\mu = 0,1$ KCl; electrodo de vidrio), 10,4 (222) (30°C; $\mu = 0,1$; electrodo de vidrio). Estos resultados concuerdan muy sensiblemente (naturalmente aquellos calculados en condiciones experimentales análogas) con el obtenido por nosotros mediante el método potenciométrico de RINGBOM-HARJU.

La sustitución de un grupo ácido acético en la molécula de ANT por un hidrógeno (AIDA), lleva como consecuencia que se pase de un agente quelatante tetradentado a uno tridentado, lo que rebaja considerablemente la estabilidad del complejo que lato formado como se demuestra experimentalmente.

III.3.5.- Determinación de constantes de formación de complejos de ligando mixto Cu(II)-ácidos aminopolicarboxílicos- -aminoácidos.

En este apartado se van a estudiar sistemas formados por Cu(II) y dos tipos diferentes de ligandos: uno que va a --- constituir el complejante principal y que va a ser un ácido aminopolicarboxílico de los estudiados en el apartado III.3.4., y otro, el ligando secundario, que será, en todos los casos, un - aminoácido.

En la síntesis y la hidrólisis de los péptidos y las proteínas se forma un complejo mixto entre una metaloenzima y - un aminoácido (223). Los nitrilotriacetatos metálicos pueden -- ser comparados con las metaloenzimas, por lo que un estudio de los complejos mixtos formados por la reacción de los nitrilotriacetatos metálicos con diversos aminoácidos puede explicar la - especificidad de algunos cationes en la síntesis e hidrólisis - de los péptidos y proteínas. Por consiguiente este tipo de sis-

temas, y concretamente el formado por Cu(II)-ANT-aminoácidos, - ha sido bastante estudiado y puede considerarse como un sistema modelo. Los complejos de ligando mixto resultantes tienen todos una estequiometría 1:1:1, demostrándose que tales complejos son más estables que los complejos binarios 1:2.

Por otra parte se ha considerado de interés asimismo llevar a cabo estudios de equilibrio de los iminodiacetatos metálicos (de Cu(II) en este caso particular) en presencia de aminoácidos.

III.3.5.1.- Complejos Cu(II)-Acido nitrilotriacético (ANT)-Glicocola.

A fuerza iónica 0,1M con KNO_3 y a 20°C , los valores de los logaritmos de las constantes de protonación de la glicocola son (224):

$$2,52; 9,84$$

Los valores de los logaritmos de las constantes de -- formación de los complejos que forma el ion Cu(II) con dicho -- aminoácido son a 20°C y $\mu = 0,1$ con KNO_3 (224):

$$\log K_{\text{CuGli}}^{\text{Cu,Gli}} = 8,31 \quad ; \quad \log K_{\text{Cu(Gli)}_2}^{\text{Cu,2Gli}} = 15,36$$

donde la abreviatura Gli representa el aminoácido estudiado en este caso (Glicocola). Como van a estudiarse los complejos de -- ligando mixto del tipo CuANTGlicocola, donde la estequiometría del complejo principal CuANT es 1:1, se han escogido como -- concentraciones molares de las diferentes especies en disolución --

los valores siguientes:

$$C_{Cu} = 5 \cdot 10^{-4} M; \quad C_{ANT} = 10^{-3} M; \quad C_{Gli} = 2 \cdot 10^{-2} M$$

En estas condiciones experimentales se evita la posible influencia de complejos biligandos ($CuANT_2$)', ya que la solución es de tal composición que $C_{Cu}:C_{ANT} = 0,5:1$ y, por tanto la relación $[CuANT]'/[ANT]'$ permanece igual a la unidad en tanto en cuanto no exista una considerable cantidad de iones $--Cu(II)'$ libres ($[Cu'] = \alpha_{Cu(OH,Gli)} \cdot [Cu]$). Por otra parte existe en disolución un considerable exceso de ligando secundario con respecto a la concentración de ion metálico, por lo que puede suponerse, sin cometer ningún error considerable que:



(véase parte teórica, apartado II.2.1.4.) y, por consiguiente, calculándose la concentración de ligando secundario libre $----[Gli]$ a partir de la ecuación:

$$C_{Gli} \frac{V_i}{V_t} = [Gli] (1 + 10^{9,84} [H^+] + 10^{12,36} [H^+]^2)$$

Una vez conocidos los valores de $[Gli]$ para los diferentes valores de pH, es posible calcular el coeficiente $----\alpha_{Cu(OH,Gli)}$ mediante la expresión:

$$\alpha_{Cu(OH,Gli)} = 1 + 10^{-8,0} [H^+]^{-1} + 10^{8,31} [Gli] + 10^{15,36} [Gli]^2$$

Valorando con KOH de concentración adecuada una disolución de la composición comentada, y midiendo el potencial con

el electrodo de amalgama de cobre a diferentes valores de pH, - de la forma expuesta en el apartado (III.3.4.), se han obteni-- do los resultados experimentales recogidos en la tabla XXV.

En todos los complejos de ligando mixto que se estu-- dien a continuación con ANT se mantendrán idénticas condiciones experimentales a las expuestas para el complejo CuANTGli, tanto en lo que respecta a la temperatura y fuerza iónica como a las concentraciones de todas las especies presentes en disolución, Cu(II), ANT y A, siendo A el ligando secundario de que se trate en cada ocasión, con el fin de poder plantear ecuaciones análo-- gas a las anteriores en todos los casos, es decir, poder supo-- ner que $\sum u \text{ CuA}_u$ y $\sum p \text{ CuANTA}_p$ son despreciables -- frente a las concentraciones de las especies protonadas de A.

En la figura 43 están representados los puntos experi-- mentales de coordenadas pGli y \sum_m , siendo:

$$\sum_m = pCu + \log \alpha_{ANT(H)} + \log \left(\frac{[CuANT]'}{[ANT]'} \right)$$

donde, como es natural, los valores de $\alpha_{ANT(H)}$ se han calcula-- do a partir de la misma expresión que se utilizó en el apartado (III.3.4.1.)

El análisis de la curva definida por esos puntos per-- mite concluir que existe únicamente el complejo mixto CuANTGli.

El logaritmo de la constante de formación de este com-- plejo viene dado por la abcisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (-1) y de la paralela al eje -- de abcisas de ordenada $\log K_{CuANT}^{Cu,ANT}$ (es decir 12,96), siendo:

$$\log K_{CuANTGli}^{CuANT,Gli} = 5,60$$

TABLA XXV

Determinación de la constante de formación del complejo Cu(II)-ANT-Glicocola a partir de medidas de pCu y de pH.
 (50 ml de solución donde $C_{Cu}=5 \cdot 10^{-4}M$, $C_{ANT}=10^{-3}M$, $C_{Gli}=2 \cdot 10^{-2}M$,
 $\mu=0,1M$ con KNO_3 , $T = 20 \pm 1^\circ C$).

XOH (ml)	pH	E(mV)	pCu	$\log \alpha_{X(H)}$	$\log \frac{[CuX]^-}{[X^-]}$	Σ_M	pGli
0,00	4,11	-85,5	7,37	5,63	0,00	13,00	7,44
0,46	4,46	-96,5	7,75	5,27	"	13,02	7,09
0,62	4,72	-104,5	8,02	5,01	"	13,03	6,83
0,76	5,11	-117	8,44	4,62	"	13,06	6,44
0,90	5,52	-131	8,92	4,21	"	13,13	6,03
0,98	5,71	-138,5	9,17	4,02	-0,01	13,18	5,84
1,12	6,06	-153	9,66	3,67	"	13,32	5,49
1,24	6,29	-164	10,03	3,44	"	13,46	5,26
1,38	6,72	-186,5	10,80	3,01	"	13,80	4,83
1,46	7,01	-203	11,36	2,72	"	14,07	4,54
1,56	7,29	-219	11,90	2,44	-0,02	14,32	4,26
1,64	7,48	-230	12,27	2,25	"	14,50	4,07
1,80	7,73	-244	12,75	2,00	"	14,73	3,82
1,94	7,89	-253,5	13,07	1,85	"	14,90	3,67
2,26	8,12	-266,5	13,51	1,62	"	15,11	3,45
2,66	8,32	-278	13,90	1,43	"	15,31	3,25
3,36	8,52	-289	14,27	1,24	"	15,49	3,07
4,28	8,71	-299,5	14,63	1,06	"	15,67	2,90
5,64	8,91	-309,5	14,97	0,88	"	15,83	2,72
7,44	9,11	-319	15,29	0,71	"	15,98	2,56
9,74	9,31	-327	15,56	0,56	"	16,10	2,42
12,60	9,51	-334,5	15,81	0,42	"	16,21	2,29

X = ANT

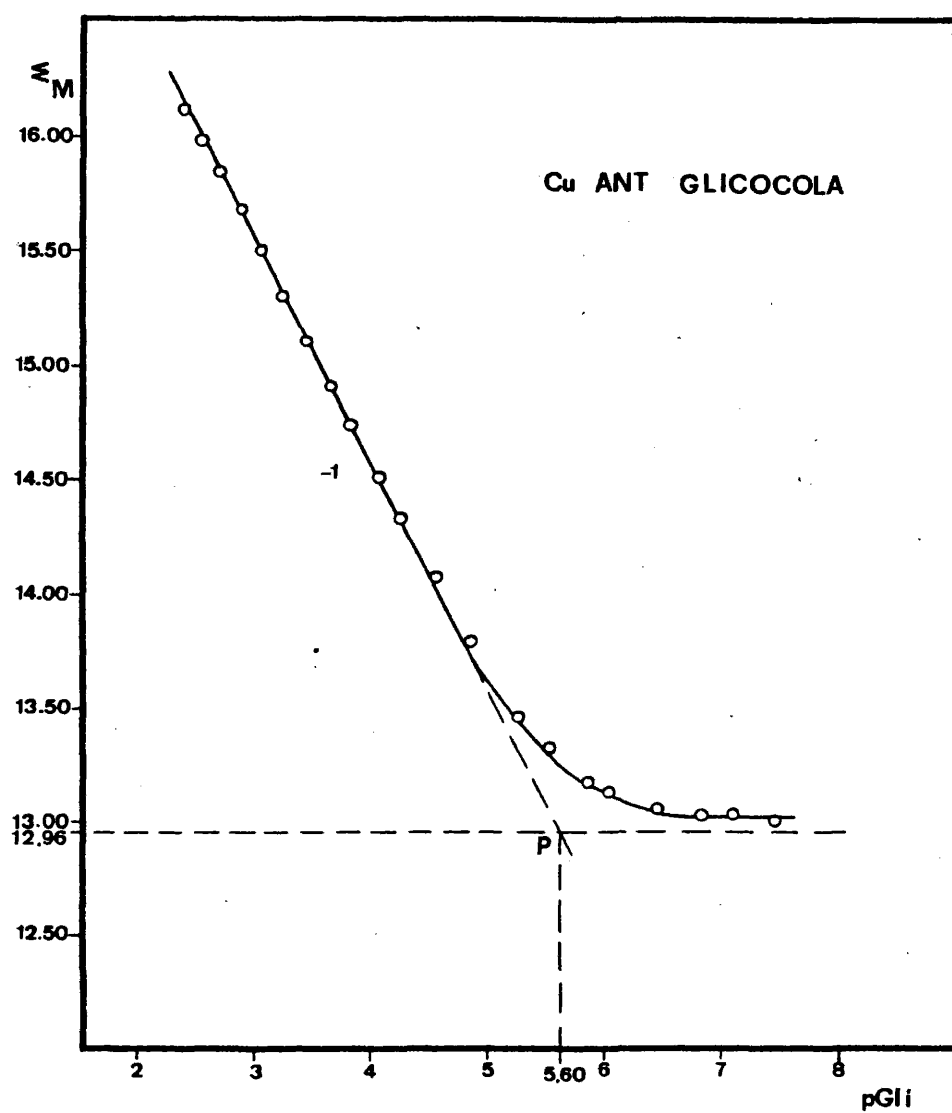


Fig.43.- Determinación de constantes de estabilidad de complejos de ligando mixto Cu(II)-ANT-Glicocola, mediante medidas de potencial y de pH.

A continuación se aplica a este complejo el método matemático de determinación de constantes de complejos mixtos - expuesto en el apartado II.2.1.4.2. de la parte teórica, ---- calculando los valores del $\log K_{\text{CuANTGli}}^{\text{CuANT,Gli}}$ en un cierto intervalo de pGli, a partir de los datos experimentales de la tabla -- XXV, y mediante la fórmula:

$$K_{\text{CuANTGli}}^{\text{CuANT,Gli}} = \frac{\alpha_{\text{CuANT(H,OH,Gli)}} - 1 - K_{\text{CuANTOH}}^{\text{CuANT,-H}} [\text{H}^+]^{-1}}{[\text{Gli}]}$$

puesto que no hemos detectado complejos ácidos CuANTH en todo - el intervalo de pH estudiado. En esta expresión, el coeficiente $\alpha_{\text{CuANT(H,OH,Gli)}}$ es igual a:

$$\log \alpha_{\text{CuANT(H,OH,Gli)}} = p_{\text{Cu}} + \log \alpha_{\text{ANT(H)}} + \log \left(\frac{[\text{CuANT}]'}{[\text{ANT}']} \right) - \log K_{\text{CuANT}}^{\text{Cu,ANT}}$$

En la tabla XXVI se han recogido los valores obtenidos de $\log K_{\text{CuANTGli}}^{\text{CuANT,Gli}}$ en una cierta zona de pGli.

El valor medio de los calculados es 5,60, el cual --- coincide totalmente con el valor obtenido mediante el método de determinación gráfico utilizado anteriormente.

La ecuación de la curva $\Sigma_m = f(p\text{Gli})$, calculada según los valores determinados precedentemente es:

$$\Sigma_m = 12,96 + \log(1 + 10^{-9,45} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{5,60} [\text{Gli}]) = f(p\text{Gli})$$

TABLA XXVI

Determinación por cálculo matemático de la constante $K_{\text{CuANT,Gli}}$, a partir de los datos experimentales de la tabla -- XXV.

pH	pGli	$\log K_{\text{CuANT,Gli}}$ CuANTGli
7,48	4,07	5,60
7,73	3,82	5,58
7,89	3,67	5,60
8,12	3,45	5,60
8,32	3,25	5,60
8,52	3,07	5,60

Por último se ha llevado a cabo una serie de cinco de terminaciones de la constante $K_{\text{CuANT,Gli}}$, por el método gráfico, obteniéndose los siguientes resultados:

Serie nº	$\log K_{\text{CuANT,Gli}}$ CuANTGli	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	5,60				
2	5,60				
3	5,57	5,60	0,023	0,010	$5,60 \pm 0,03$
4	5,58				
5	5,63				

con un intervalo de confianza del 95% ($t = 2,776$).

Si se tiene en cuenta la imprecisión con la que se obtuvo el complejo binario CuANT, y se calcula el error global, como se hizo en el apartado III.2.4.1., se obtiene un resul-

tado de:

$$\log K_{\text{CuANTGli}}^{\text{CuANT,Gli}} = 5,60 \pm 0,07$$

III.3.5.2.- Complejos Cu(II)-Acido nitrilotriacético (ANT)- α -Alanina.

Los cologarismos de las constantes de disociación sucesivas de este aminoácido, cuya fórmula es (el anfolito): ---
 $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-CO}_2\text{H}$, son a 20°C y fuerza iónica 0,1M (225):

2,20; 9,84

En las mismas condiciones experimentales anteriores, el Cu(II) forma con la α -Alanina dos complejos de estequiometría 1:1 y 1:2, cuyas constantes de estabilidad tienen como logaritmos (226):

$$\log K_{\text{Cu}\alpha\text{-Al}}^{\text{Cu},\alpha\text{-Al}} = 8,15 ; \log K_{\text{Cu}(\alpha\text{-Al})_2}^{\text{Cu}\alpha\text{-Al},\alpha\text{-Al}} = 6,78$$

Se han utilizado como concentraciones molares iniciales de las especies en disolución, para estudiar el sistema --- Cu(II)-ANT- α -Alanina, los valores siguientes:

$$C_{\text{Cu}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{M} ; C_{\text{ANT}} = 10^{-3} \text{M} ; C_{\alpha\text{-Al}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

En estas condiciones, y siguiendo los mismos principios aplicados en el apartado anterior para el complejo Cu-ANT-Glicocola, pueden utilizarse las ecuaciones siguientes:

$$C_{\alpha-A1} \frac{V_i}{V_t} = [\alpha-A1] (1 + 10^{9,84} [H^+] + 10^{12,04} [H^+]^2)$$

y

$$\alpha_{Cu(OH, \alpha-A1)} = 1 + 10^{-8,0} [H^+]^{-1} + 10^{8,15} [\alpha-A1] + 10^{14,93} [\alpha-A1]^2$$

Valorando una disolución de este tipo y midiendo el potencial que adopta el electrodo indicador de Cu(Hg), previamente calibrado, a distintos valores de pH, se obtienen los resultados dados en la tabla XXVII.

Los puntos experimentales de coordenadas Σ_m y $p\alpha-A1$ están representados en la figura 44, siendo:

$$\Sigma_m = pCu + \log \alpha_{ANT(H)} + \log \left(\frac{[CuANT]'}{[ANT]'} \right)$$

De la curva definida por dichos puntos experimentales puede deducirse la formación de un sólo complejo mixto 1:1:1.

La abcisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (-1) con la recta paralela al eje de abscisas, cuya ordenada es $\log K_{CuANT}^{Cu, ANT}$ (12,96), proporciona el valor de $\log K_{CuANT\alpha-A1}^{CuANT, \alpha-A1}$, siendo:

$$\log K_{CuANT\alpha-A1}^{CuANT, \alpha-A1} = 5,52$$

El valor de la constante de formación de este complejo puede ser obtenido también mediante cálculo matemático, como se explicó en la parte teórica y se ha aplicado para el complejo CuANTGli en el apartado III.3.5.1. En la tabla XXVIII figuran los resultados conseguidos por este procedimiento.

TABLA XXVII

Determinación potenciométrica de la constante de estabilidad del complejo mixto de estequiometría 1:1:1 Cu(II)-ANT- α -Alanina, por el método de RINGBOM-HARJU.

(50 ml de solución donde $C_{Cu}=5 \cdot 10^{-4} M$, $C_{ANT}=10^{-3} M$, $C_{\alpha-Al}=2 \cdot 10^{-2} M$, $\mu=0,1 M$ con KNO_3 , $T = 20 \pm 1^\circ C$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pCu	$\log \alpha_{X(H)}$	$\log \left(\frac{[CuX]'}{[X]'} \right)$	$\approx M$	p α -Al
0,00	4,13	-86	7,39	5,61	0,00	13,00	7,42
0,24	4,46	-96	7,73	5,27	"	13,00	7,08
0,40	5,14	-118	8,47	4,59	"	13,06	6,40
0,50	5,34	-124,5	8,69	4,39	"	13,08	6,20
0,70	5,64	-135	9,05	4,09	"	13,14	5,91
1,06	5,92	-146	9,42	3,81	"	13,23	5,63
1,56	6,19	-158	9,83	3,54	"	13,37	5,36
1,94	6,43	-169	10,20	3,30	-0,01	13,49	5,13
2,36	6,74	-185,5	10,76	2,99	"	13,74	4,82
2,58	6,96	-197,5	11,17	2,77	"	13,93	4,60
2,90	7,27	-215	11,76	2,46	"	14,21	4,29
3,10	7,45	-225,5	12,12	2,28	"	14,39	4,12
3,52	7,71	-240,5	12,63	2,02	"	14,64	3,86
4,02	7,92	-252	13,02	1,82	"	14,84	3,66
5,00	8,17	-266,5	13,51	1,57	"	15,07	3,42
5,30	8,43	-281,5	14,02	1,32	"	15,33	3,17
5,60	8,61	-291,5	14,36	1,15	"	15,50	3,00
6,12	8,83	-303,5	14,76	0,95	"	15,70	2,80
6,82	9,02	-313	15,08	0,79	"	15,86	2,64
7,68	9,20	-321,5	15,37	0,64	"	16,00	2,49
8,98	9,41	-330,5	15,68	0,49	"	16,16	2,34
10,48	9,60	-337,5	15,92	0,37	"	16,28	2,22
12,28	9,82	-343,5	16,12	0,26	"	16,37	2,11

X = ANT

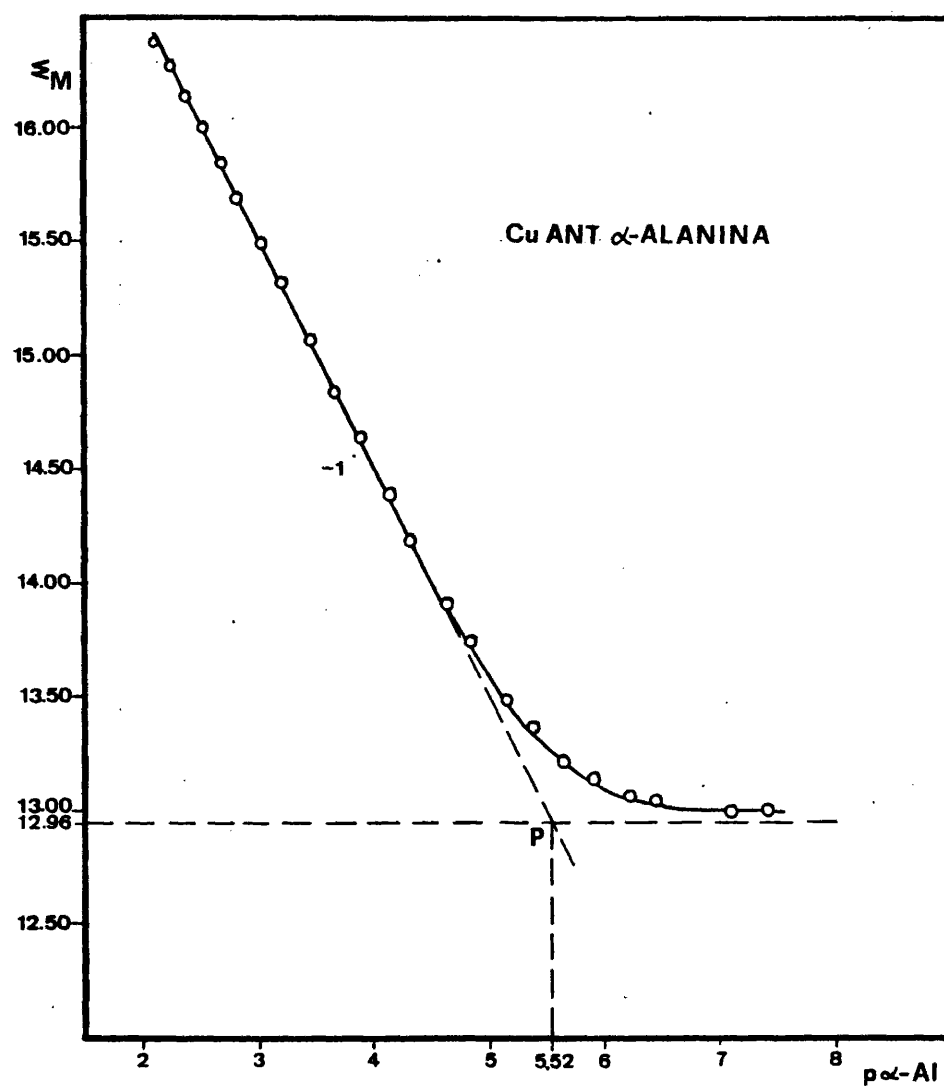


Fig.44.-Determinación de constantes de formación de complejos de ligando mixto Cu(II)-ANT- α -Alanina mediante medidas de potencial y de pH.

TABLA XXVIII

Determinación mediante cálculo matemático de la constante $K_{\text{CuANT}, \alpha-\text{Al}}$, a partir de los datos experimentales de la tabla XXVII.

pH	p α -Al	$\log K_{\text{CuANT}, \alpha-\text{Al}}$
7,92	3,66	5,53
8,17	3,42	5,53
8,43	3,17	5,54
8,61	3,00	5,54
8,83	2,80	5,54
9,02	2,64	5,54
9,20	2,49	5,53
9,41	2,34	5,54
9,60	2,22	5,54

El valor medio obtenido en la zona de pH estudiada es 5,54 que como puede apreciarse coincide aceptablemente con el determinado gráficamente.

La ecuación teórica de la curva $\Sigma_M = f(p\alpha-\text{Al})$ según los valores anteriores es:

$$\Sigma_M = 12,96 + \log (1 + 10^{-9,45} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{5,52} [\alpha-\text{Al}]) = f(p\alpha-\text{Al})$$

Una serie de cinco determinaciones gráficas de $\log K_{\text{CuANT}, \alpha-\text{Al}}$ ha arrojado los resultados siguientes:

Serie nº	$\log K_{\text{CuANT}\alpha\text{-Al}}^{\text{CuANT},\alpha\text{-Al}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot S_m$
1	5,52				
2	5,55				
3	5,53	5,53	0,034	0,015	$5,53 \pm 0,04$
4	5,48				
5	5,57				

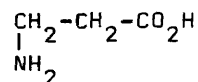
con un intervalo de confianza del 95% ($t=2,776$).

Si se considera la imprecisión con la que viene afectado el $\log K_{\text{CuANT}}^{\text{Cu},\text{ANT}}$, el límite de confianza global será:

$$\log K_{\text{CuANT}\alpha\text{-Al}}^{\text{CuANT},\alpha\text{-Al}} = 5,53 \pm 0,08$$

III.3.5.3.- Complejos Cu(II)-Acido nitrilotriacético (ANT)- β -Alanina.

La β -alanina tiene como fórmula del anfolito:



Los cologarismos de las constantes de disociación de la β -alanina a 20°C y fuerza iónica 0,1M son (227):

3,52; 10,26

Los valores de los logaritmos de las constantes de formación de los complejos que forma este aminoácido con las iones Cu(II) son a 20°C y $\mu = 0,1\text{M}$ (228):

$$\log K_{\text{Cu}\beta\text{-Al}}^{\text{Cu},\beta\text{-Al}} = 7,13 ; \log K_{\text{Cu}(\beta\text{-Al})_2}^{\text{Cu},2\beta\text{-Al}} = 12,60$$

Se han escogido como concentraciones molares iniciales del catión metálico y de los dos tipos de ligandos:

$$C_{\text{Cu}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{M}; C_{\text{ANT}} = 10^{-3} \text{M}; C_{\beta\text{-Al}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

y, por consiguiente, con todos estos datos y en estas condiciones experimentales puede escribirse que:

$$C_{\beta\text{-Al}} \frac{V_i}{V_t} = [\beta\text{-Al}] (1 + 10^{10,26} [\text{H}^+] + 10^{13,78} [\text{H}^+]^2)$$

y

$$\alpha_{\text{Cu}(\text{OH},\beta\text{-Al})} = 1 + 10^{-8,0} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{7,13} [\beta\text{-Al}] + 10^{12,60} [\beta\text{-Al}]^2$$

Midiendo el potencial de este sistema (a intensidad de corriente nula) con el electrodo de Cu(Hg) cuando se valora una disolución como la anterior con KOH, se han obtenido los resultados expuestos en la tabla XXIX.

En la figura 45 se han representado los puntos de --- coordenadas Ξ_M y $p\beta\text{-Al}$, donde Ξ_M viene expresado por:

$$\Xi_M = p\text{Cu} + \log \alpha_{\text{ANT}(\text{H})} + \log \left(\frac{[\text{CuANT}]'}{[\text{ANT}']} \right)$$

El análisis de la curva $\Xi_M = f(p\beta\text{-Al})$ permite deducir que existe un complejo de ligando mixto de estequiometría 1:1:1, siendo el $\log K_{\text{CuANT}\beta\text{-Al}}^{\text{CuANT},\beta\text{-Al}}$ igual a la abcisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (-1) con la para

TABLA XXIX

Determinación potenciométrica de la constante de formación del complejo 1:1:1, Cu(II)-ANT- β -Alanina, por el método de RINGBOM-HARJU.

(50 ml de solución donde $C_{Cu}=5 \cdot 10^{-4} M$, $C_{ANT}=10^{-3} M$, $C_{\beta-Al}=2 \cdot 10^{-2} M$, $\mu=0,1 M$ con KNO_3 , $T = 20 \pm 1^\circ C$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pCu	$\log \alpha_{X(H)}$	$\log \left(\frac{[CuX]^-}{[X]^-} \right)$	ϵ_M	p β -Al
0,00	5,15	-117,5	8,46	4,58	0,00	13,04	6,82
0,28	5,47	-127	8,78	4,26	"	13,04	6,49
0,46	5,78	-136	9,08	3,95	"	13,03	6,18
0,54	6,01	-143	9,32	3,72	"	13,04	5,95
0,60	6,37	-155	9,73	3,36	"	13,09	5,59
0,68	6,69	-165,5	10,08	3,04	"	13,12	5,27
0,76	6,99	-176,5	10,46	2,74	"	13,20	4,98
0,84	7,21	-185	10,75	2,52	"	13,27	4,76
1,00	7,60	-203	11,36	2,13	"	13,49	4,37
1,10	7,80	-213	11,69	1,94	"	13,63	4,17
1,18	7,97	-221,5	11,98	1,77	"	13,75	4,00
1,34	8,22	-234,5	12,42	1,52	"	13,94	3,75
1,48	8,39	-244	12,75	1,36	"	14,11	3,59
1,74	8,60	-255	13,12	1,16	"	14,28	3,38
2,08	8,80	-266	13,49	0,98	"	14,47	3,19
2,62	9,01	-277	13,86	0,80	"	14,66	2,99
3,38	9,21	-287	14,20	0,63	"	14,83	2,82
4,42	9,41	-296	14,51	0,49	"	15,00	2,64
5,86	9,61	-304	14,78	0,37	"	15,15	2,48
7,96	9,82	-311,5	15,03	0,26	"	15,29	2,34
10,00	10,01	-316,5	15,20	0,18	"	15,38	2,22

X = ANT

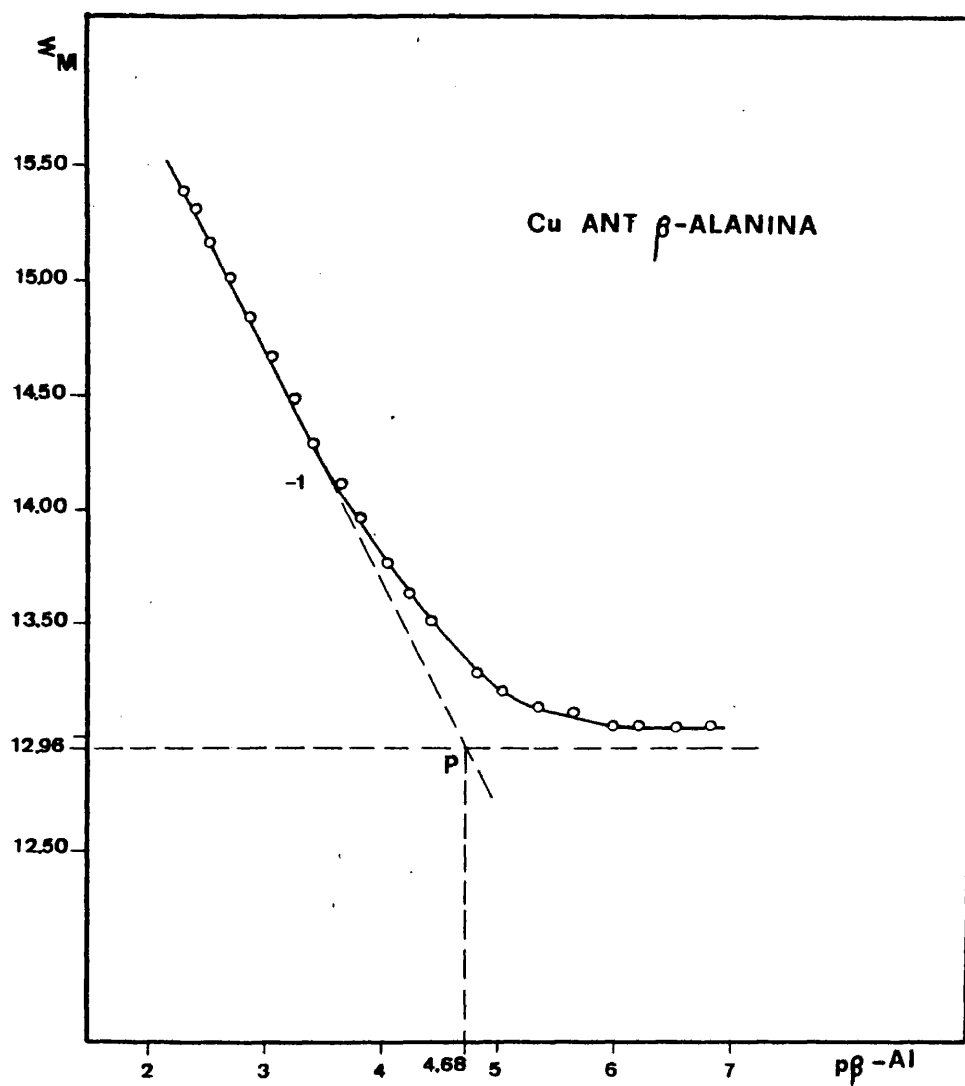


Fig.45.- Determinación de constantes de formación de complejos de ligando mixto Cu(II)-ANT- β -Alanina mediante medidas de potencial y de pH.

lela al eje de abscisas de ordenada 12,96:

$$\log K_{\text{CuANT}\beta\text{-Al}}^{\text{CuANT},\beta\text{-Al}} = 4,68$$

Aplicando el método matemático a la determinación de la constante de formación de este complejo, mediante la utilización de las ecuaciones expuestas en el apartado III.3.5.1. cuando se aplicó dicho método al complejo CuANTGlicocola, se han obtenido los resultados que aparecen en la tabla XXX.

TABLA XXX

Determinación por cálculo matemático de la constante $K_{\text{CuANT}\beta\text{-Al}}^{\text{CuANT},\beta\text{-Al}}$, a partir de los datos experimentales de la tabla XXIX.

pH	p $\beta\text{-Al}$	$\log K_{\text{CuANT}\beta\text{-Al}}^{\text{CuANT},\beta\text{-Al}}$
8,60	3,38	4,68
8,80	3,19	4,68
9,01	2,99	4,68
9,21	2,82	4,68
9,41	2,64	4,68
9,61	2,48	4,66
9,82	2,34	4,66

El valor medio obtenido de $\log K_{\text{CuANT}\beta\text{-Al}}^{\text{CuANT},\beta\text{-Al}}$ es 4,67 -- que coincide prácticamente con el determinado gráficamente.

La ecuación de la curva $\epsilon_m = f(p\beta\text{-Al})$ calculada según los valores evaluados precedentemente es:

$$M_m = 12,96 \pm \log (1 \pm 10^{-9,45} [\text{H}^+]^{-1} \pm 10^{4,68} [\beta\text{-Al}]^{-1}) = f(p\beta\text{-Al})$$

Cinco determinaciones consecutivas, por el método gráfico, del logaritmo de la constante de estabilidad del complejo CUANT β -Alanina han dado los siguientes resultados:

Serie nº	$\log K_{\text{CUANT}\beta\text{-Al}}^{\text{CUANT},\beta\text{-Al}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot S_m$
1	4,68				
2	4,63				
3	4,72	4,67	0,034	0,015	$4,67 \pm 0,04$
4	4,68				
5	4,65				

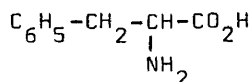
con un intervalo de confianza del 95% ($t = 2,776$).

Considerando el límite de confianza con que se obtuvo el valor de $\log K_{\text{CUANT}}^{\text{Cu,ANT}}$, tendremos que:

$$\log K_{\text{CUANT}\beta\text{-Al}}^{\text{CuANT},\beta\text{-Al}} = 4,67 \pm 0,08$$

III.3.5.4.- Complejos Cu(II)-Acido nitrilotriacético (ANT)- β -Fenilalanina.

La fórmula de este aminoácido en su forma de anfolito es:



Los valores de los cologarismos para las constantes de disociación sucesivas de la β -fenilalanina han sido (229):

2,20; 9,38

mientras que las constantes de estabilidad de los complejos formados por este aminoácido con el Cu(II) son (229):

$$\log K_{\text{CuPh-Al}}^{\text{Cu, Ph-Al}} = 8,31 \quad ; \quad \log K_{\text{Cu(Ph-Al)}_2}^{\text{CuPh-Al, Ph-Al}} = 7,08$$

Estos valores tomados de la bibliografía han sido obtenidos en unas condiciones experimentales de 20°C de temperatura y una fuerza iónica cero y, por consiguiente, se hace necesario corregirlos con el fin de tomar los datos en las mismas condiciones de experimentación que las utilizadas en este capítulo (20°C y $\mu = 0,1M$). Para ello hemos utilizado dos procedimientos diferentes de corrección de constantes en función de la fuerza iónica a la que se trabaja, si bien conceptualmente pueden considerarse como un mismo método. Uno consiste en la utilización del diagrama de conversión aproximada de constantes de actividad en constantes de concentración (aparentes), establecido por A.RINGBOM (153) a partir de los datos de KIELLAND (230) y de HARNED y OWEN (231).

El segundo procedimiento consiste en la aplicación de la expresión:

$$-\log f_i = 0,5 z_i^2 \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) \quad (124)$$

extraída del libro "Teoría de la Reacción Química" de G.HAGG (232), y que permite una buena estimación de los coeficientes de actividad (f_i) para valores de fuerza iónica (I) no superiores a 0,1, donde z_i representa la carga del ion i . La tabla 5-1 de dicha obra (página 40) proporciona una serie de valores de

f_i calculados según la fórmula anterior. Si se consideran los equilibrios de protonación se tiene que (232):

$$pK_{LH} = pK_{LH}^0 + (z_a - 1)\sqrt{I}/(1 + \sqrt{I}) \quad (125)$$

donde K_{LH} es la constante ácida estequiométrica (constante aparente o de concentración) del par ácido-base, y K_{LH}^0 es la constante termodinámica (o de actividad o a fuerza iónica cero). El último término de la ecuación anterior viene recogido, para distintas fuerzas iónicas, en la tabla 6-2 (página 54) de la obra de G.HAGG. Ahora bien, si en lugar de utilizar para un par ácido-base, como por ejemplo LH/L^- , constantes de concentración se emplean constantes ácido-base combinadas o mixtas (significa -- que las expresiones del equilibrio contienen actividades de los iones hidrógeno e hidróxido y concentraciones del resto de los componentes), la expresión anterior queda como:

$$pK_{LH} = pK_{LH}^0 + (z_a - 0,5)\sqrt{I}/(1 + \sqrt{I}) \quad (126)$$

estando recogidos los valores del último término para $(z_a - 0,5) = 0,5; 1,5$ y $2,5$, en la misma tabla 6-2 mencionada precedentemente.

Si bien existen ventajas e inconvenientes acerca del empleo de las constantes ácido-base combinadas en lugar de constantes de concentración, hemos adoptado el criterio de A.RINGBOM (153) sobre la decisión de la forma de expresar las constantes. Es por ello que se ha decidido utilizar constantes combinadas cuando existan iones hidrógeno o hidróxido implicados en el equilibrio siendo, a nuestro juicio, la ventaja principal de su uso que los valores de pH determinados potenciométricamente (mé-

todo casi exclusivo de medida en la actualidad) no requieren corrección y, por tanto, pueden aplicarse directamente en las expresiones en las que aparecen este tipo de constantes, las cuales además suelen ser las que figuran normalmente en la bibliografía.

Para corregir el valor de los logaritmos de las constantes de protonación de la β -fenilalanina se ha procedido como sigue: según el diagrama de conversión aproximada de A. RINGBOM se tiene:

$$\log K_{LH} (a\mu=0,1) = \log K_{LH}^0 (a\mu=0) - 0,12$$

y en este caso particular resulta:

$$\log K_{LH} (a\mu=0,1) = 9,38 - 0,12 = 9,26$$

siendo 9,26 el logaritmo de la constante combinada de protonación de la especie $C_6H_5-CH_2-\dot{C}H(NH_2)-CO_2^-$.

A este mismo resultado se llega empleando la expresión (126) y el valor de $(z_a - 0,5)\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$ que se encuentra en la tabla 6-2 para una fuerza iónica 0,1, y que es 0,12 ya que $z_a = 0$ en este caso.

En el supuesto en que hubieramos deseado obtener la constante de concentración (donde los iones hidrógeno vienen expresados en concentraciones en lugar de actividades) a la misma fuerza iónica, hubiera sido necesario aplicar la ecuación (125), obteniéndose ahora (tabla 6-2) un valor para $(z_a - 1)\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})$ de 0,24 y por lo tanto $\log K_{LH}$ (de concentración $a\mu=0,1$) = $9,38 - 0,24 = 9,14$.

La segunda constante de protonación de la fenilalanina-

na no se ha corregido, pues a los valores de pH a los que hemos trabajado no influye absolutamente nada en los cálculos posteriores.

Por otro lado se dispone de una cita bibliográfica en la que se dan los logaritmos de las constantes de protonación de la β -fenilalanina a 20°C y fuerza iónica 1M, siendo respectivamente 2,21 y 9,18 (233). Como puede apreciarse el valor obtenido a fuerza iónica 0,1 (la constante combinada) es ligeramente superior al tomado a $\mu=1$ como era de esperar en teoría. Además si se corrige la constante termodinámica, $\log K_{LH}^0 = 9,38$, - utilizando la ecuación (126), para obtener el valor de la constante combinada a fuerza iónica 0,5 (como es sabido la diferencia entre las constantes a fuerza iónica 0,5 M y 1 M de un ácido del tipo LH es absolutamente despreciable) empleando los valores de la tabla 6-2 de la obra de G.HAGG se obtiene que $\log K_{LH}(\mu=0,5) = 9,38 - 0,21 = 9,17$, que como puede verse coincide apreciablemente con la encontrada en la bibliografía. En resumen, tomaremos como cologarismos de las constantes de disociación sucesivas de la β -fenilalanina a 20°C y una fuerza iónica 0,1 M unos valores de : 9,26 (constante combinada corregida) y 2,20 (constante de protonación sin corregir debido a su nula influencia a pH no muy ácido).

Si se pasa a la corrección de las constantes de estabilidad de los complejos del Cu(II) con la β -fenilalanina, hemos seguido el siguiente razonamiento: la especie menos protonada de la β -fenilalanina es $C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-CO_2^-$ y, por lo tanto, la reacción de formación del complejo de estequiometría 1:1 puede esquematizarse como:



y la constante de estabilidad del complejo formado como:

$$K_{1:1} = \frac{[CuPh-Al]}{[Cu^{2+}][Ph-Al]} = \frac{[CuL^+]}{[Cu^{2+}][L^-]}$$

Como es conocido:

$$K_{1:1}^o = K_{1:1}(\text{aparente}) \cdot \frac{f_{CuL^+}}{f_{Cu^{2+}} \cdot f_{L^-}}$$

donde f_i son los factores de actividad correspondientes a cada especie participante en el equilibrio, y por consiguiente:

$$K_{1:1}(\text{aparente}) = K_{1:1}^o \cdot \frac{f_{Cu^{2+}} \cdot f_{L^-}}{f_{CuL^+}}$$

Si se aplica la ecuación (124) al cálculo de estos -- coeficientes de actividad, tomando los valores expuestos en la tabla 5-1 del libro de G.HAGG, a una fuerza iónica 0,1M se tiene que:

$$K_{1:1}(\text{aparente}) = 10^{8,31} \cdot \frac{0,76 \cdot 0,33}{0,76} = 10^{7,83}$$

o lo que es lo mismo:

$$\log K_{Cu, Ph-Al}^{Cu, Ph-Al} (a_{\mu}=0,1 \text{ y } 20^{\circ}C) = 7,83$$

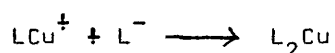
Si se aplica el diagrama de conversión aproximada de RINGBOM se obtiene que:

$$\log K_{1:1}(a_{\mu}=0,1) = 8,31 + 0,12 - 0,40 - 0,12 = 7,91$$

que como puede apreciarse es muy parecido al valor obtenido em-

pleando directamente los coeficientes de actividad calculados a partir de la ecuación (124). Hemos decidido, no obstante, tomar como valor a emplear en nuestros cálculos posteriores el obtenido a partir de los coeficientes de actividad, según la tabla 5-1, por considerarlo más preciso, es decir consideraremos $\log K_{\text{Cu,Ph-Al}}^{\text{Cu,Ph-Al}} = 7,83$.

Por lo que respecta a la formación del complejo de estequiometría 1:2 podemos esquematizar la reacción como:



siendo su constante de estabilidad:

$$K_{\text{Cu(Ph-Al)}_2}^{\text{CuPh-Al,Ph-Al}} = \frac{[\text{Cu(Ph-Al)}_2]}{[\text{CuPh-Al}][\text{Ph-Al}]} = \frac{[\text{L}_2\text{Cu}]}{[\text{LCu}^+][\text{L}^-]}$$

y por consiguiente:

$$K_{1:2(\text{aparente})} = K_{1:2}^0 \cdot \frac{f_{\text{CuL}^+} \cdot f_{\text{L}^-}}{f_{\text{CuL}_2}}$$

Empleando los valores expuestos en la mencionada tabla 5-1 para una fuerza iónica 0,1M se obtiene:

$$K_{1:2}(\mu=0,1\text{M}) = 10^{7,08} \cdot \frac{0,76 \cdot 0,76}{1} = 10^{6,84}$$

y por consiguiente:

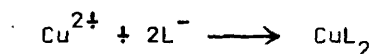
$$\log K_{\text{Cu(Ph-Al)}_2}^{\text{Cu,2Ph-Al}} (\text{a } 20^\circ\text{C y } \mu=0,1\text{M}) = 7,83+6,84 = 14,67$$

Utilizando el diagrama de conversión aproximada para esta reacción se tiene que:

$$\log K_{\text{Cu(Ph-Al)}_2}^{\text{CuPh-Al, Ph-Al}} = 7,08 - 0,12 - 0,12 = 6,84 \quad (a_{\mu} = 0,1)$$

que como puede apreciarse coincide con la calculada anteriormente a partir de los coeficientes de actividad de la tabla 5-1.

Si se hubiera considerado directamente la reacción:



con una constante de formación global:

$$K_{\text{Cu(Ph-Al)}_2}^{\text{Cu, 2Ph-Al}} = \frac{[\text{Cu(Ph-Al)}_2]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Ph-Al}]^2} = \frac{[\text{CuL}_2]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{L}^-]^2}$$

y por consiguiente, utilizando la expresión (124) y los coeficientes de actividad calculados a partir de ella:

$$K_{\text{Cu(Ph-Al)}_2}^{\text{Cu, 2Ph-Al}} (a_{\mu} = 0,1\text{M}) = 10^{15,39} \cdot \frac{0,33 \cdot 0,76^2}{1} = 10^{14,67}$$

que es el mismo valor que el obtenido considerando las dos reacciones de complejación por separado. Resumiendo: mediante la corrección de los valores de las constantes de formación termodinámicas de los complejos 1:1 y 1:2 Cu(II)-3-Fenilalanina, a partir de los valores de los coeficientes de actividad de las diferentes especies presentes en el equilibrio, calculados mediante la ecuación (124), se ha llegado a los siguientes valores de las constantes de estabilidad de concentración a una temperatura de 20°C y una fuerza iónica 0,1M:

$$\log K_{\text{CuPh-Al}}^{\text{Cu, Ph-Al}} = 7,83; \log K_{\text{Cu(Ph-Al)}_2}^{\text{Cu, 2Ph-Al}} = 14,67$$

Se dispone de una cita bibliográfica donde a 25°C y $\mu = 0,027$ (234):

$$\log K_{\text{CuPh-Al}}^{\text{Cu,Ph-Al}} = 7,74 \quad \text{y} \quad \log K_{\text{Cu(Ph-Al)}_2}^{\text{Cu,2Ph-Al}} = 14,64$$

valores, como puede apreciarse, muy próximos a los obtenidos -- por nosotros (como es conocido una constante de formación de un complejo disminuye al aumentar la temperatura y la fuerza iónica del medio).

Las concentraciones molares iniciales utilizadas para las diferentes especies en disolución han sido:

$$C_{\text{Cu}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}; \quad C_{\text{ANT}} = 10^{-3} \text{ M}; \quad C_{\text{Ph-Al}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

En estas condiciones, y con los datos expuestos anteriormente, es posible calcular correctamente la concentración -- de β -fenilalanina libre y el coeficiente $\alpha_{\text{Cu(OH,Ph-Al)}}$ en cada punto de la valoración, mediante las ecuaciones siguientes:

$$C_{\text{Ph-Al}} \frac{V_i}{V_t} = [\text{Ph-Al}] (1 + 10^{9,26} [\text{H}^+] + 10^{11,46} [\text{H}^+]^2)$$

y

$$\alpha_{\text{Cu(OH,Ph-Al)}} = 1 + 10^{-8,0} [\text{H}^+] + 10^{7,83} [\text{Ph-Al}] + 10^{14,67} [\text{Ph-Al}]^2$$

Valorando una disolución de este tipo con HNO_3 aproximadamente 0,1M, y midiendo el potencial que adopta el electrodo de Cu(Hg) a diferentes valores de pH se han obtenido los resultados experimentales expuestos en la tabla XXXI.

Los puntos experimentales de coordenadas $\xi_m = \{p\text{Cu} +$

TABLA XXXI

Determinación potenciométrica por el método de RING--
BOM-HARJU de la constante de estabilidad del complejo mixto ---
Cu(II)-ANT- β -Fenilalanina.

(50 ml de solución donde $C_{Cu}=5.10^{-4}M$, $C_{ANT}=10^{-3}M$, $C_{Ph-Al}=2.10^{-2}M$, $\mu=0,1M$ con KNO_3 , $T = 20 \pm 1^\circ C$).

HNO ₃ (ml)	pH	E(mV)	pCu	log $\alpha_{X(H)}$	log($\frac{[CuX]'}{[X]'}$)	ϵ_m	pPh-Al
1,12	10,00	-340,5	16,02	0,19	-0,02	16,19	1,78
1,80	9,78	-337	15,90	0,28	-0,02	16,16	1,83
2,74	9,54	-331,5	15,71	0,41	-0,03	16,09	1,91
3,88	9,30	-324	15,46	0,57	-0,03	16,00	2,01
4,94	9,09	-316,5	15,20	0,73	-0,03	15,90	2,13
5,90	8,90	-308	14,92	0,89	-0,03	15,78	2,26
7,02	8,66	-296,5	14,53	1,10	-0,03	15,60	2,45
7,96	8,40	-283	14,07	1,35	-0,04	15,38	2,68
8,46	8,20	-272,5	13,71	1,54	-0,04	15,21	2,86
8,86	7,96	-258	13,22	1,78	-0,04	14,96	3,09
9,20	7,63	-238,5	12,56	2,10	-0,04	14,62	3,41
9,34	7,39	-225	12,10	2,34	-0,04	14,40	3,65
9,44	6,99	-203,5	11,37	2,74	-0,03	14,08	4,05
9,54	6,69	-186,5	10,80	3,04	-0,03	13,81	4,35
9,60	6,42	-171	10,27	3,31	-0,03	13,55	4,62
9,68	6,02	-151	9,59	3,71	-0,02	13,28	5,02
9,75	5,68	-136	9,08	4,05	-0,02	13,11	5,36
9,83	5,23	-119	8,51	4,50	-0,01	13,00	5,81
9,91	4,66	-101,5	7,92	5,07	0,00	12,99	6,38

X = ANT

$$+ \log \alpha_{\text{ANT(H)}} + \log \left(\frac{[\text{-(CuANT)'}]}{[\text{-ANT'}]} \right) \} \text{ y pPh-Al se han represen-}$$

tado en la figura 46. En ella puede apreciarse que se forma --
 Únicamente el complejo de ligando mixto de estequiometría 1:1:1.
 El valor del logaritmo de la constante de formación de este com-
 plejo viene definido por la abcisa del punto de intersección de
 la tangente a la curva experimental de pendiente (-1) con la --
 recta paralela al eje de abcisas de ordenada $\log K_{\text{CuANT}}^{\text{Cu,ANT}}$ (es de
 cir 12,96):

$$\log K_{\text{CuANTPh-Al}}^{\text{CuANT,Ph-Al}} = 5,08$$

Este valor puede ser igualmente determinado por el --
 procedimiento matemático. Los resultados figuran en la tabla --
 XXXII.

TABLA XXXII

Determinación por cálculo de la constante $K_{\text{CuANTPh-Al}}^{\text{CuANT,Ph-Al}}$
 a partir de los datos experimentales de la tabla XXXI.

pH	pPh-Al	$\log K_{\text{CuANTPh-Al}}^{\text{CuANT,Ph-Al}}$
9,30	2,01	5,05
9,09	2,13	5,07
8,90	2,26	5,08
8,66	2,45	5,09
8,40	2,68	5,10
8,20	2,86	5,11
7,96	3,09	5,08

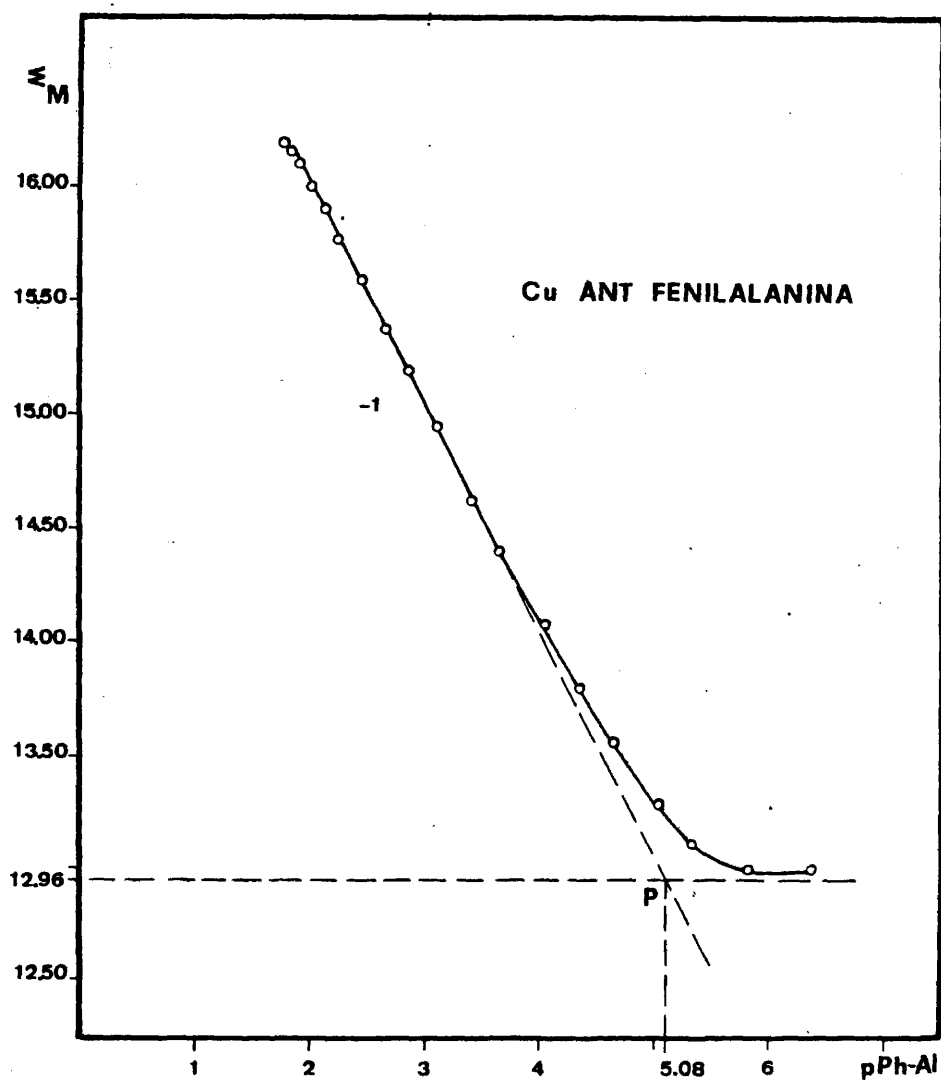


Fig.46.- Determinación de constantes de estabilidad de --
complejos de ligando mixto Cu(II)-ANT-β-Fenil--
alanina por el método de RINGBOM-HARJU.

El valor medio de $\log K_{\text{CuANTPh-Al}}^{\text{CuANT,Ph-Al}}$ es 5,08. Por consi-
guiente los dos modos de determinación dan resultados análogos.

La ecuación de la curva calculada según el valor de--
terminado precedentemente es:

$$\epsilon_m = 12,96 + \log(1 + 10^{-9,45} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{5,08} [\text{Ph-Al}]^{-1}) = f(\text{pPh-Al})$$

Cinco determinaciones gráficas sucesivas de $\log K_{\text{CuANT,Ph-Al}}^{\text{CuANTPh-Al}}$ han dado los resultados que se exponen a continua-
ción:

Serie nº	$\log K_{\text{CuANTPh-Al}}^{\text{CuANT,Ph-Al}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	5,08				
2	5,05				
3	5,08	5,07	0,038	0,017	$5,07 \pm 0,05$
4	5,03				
5	5,13				

con un intervalo de confianza del 95% ($t = 2,776$).

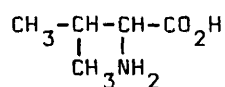
Considerando el límite de confianza con que fue calcu-
lado el valor de $\log K_{\text{CuANT}}^{\text{Cu,ANT}}$, tendremos finalmente:

$$\log K_{\text{CuANTPh-Al}}^{\text{CuANT,Ph-Al}} = 5,07 \pm 0,09$$

III.3.5.5.- Complejos Cu(II)-Acido nitrilotriacético (ANT)-dl-- -Valina.

La Valina o ácido 2-amino-3-metilbutanoico tiene como
fórmula:

351



Los cologarismos de las constantes de disociación sucesivas de este aminoácido a 20°C y fuerza iónica 0,1M son (225)

2,24; 9,65

Con los iones cúpricos, la Valina forma complejos 1:1 y 1:2 cuyos logaritmos de las constantes de formación son respectivamente (225):

$$\log K_{\text{CuVal}}^{\text{Cu,Val}} = 8,19; \quad \log K_{\text{Cu(Val)}_2}^{\text{Cu,2Val}} = 15,18$$

en las mismas condiciones experimentales (20°C y $\mu = 0,1\text{M}$) que las empleadas por nosotros.

Las concentraciones molares iniciales de las distintas especies en disolución han sido:

$$C_{\text{Cu}} = 5 \cdot 10^{-4}\text{M}; \quad C_{\text{ANT}} = 10^{-3}\text{M}; \quad C_{\text{Val}} = 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$$

por lo que, con estos datos, es posible calcular $[\text{Val}]_{\text{libre}}$ y $\alpha_{\text{Cu(OH,Val)}}$ por medio de las expresiones:

$$C_{\text{Val}} \cdot \frac{V_i}{V_t} = [\text{Val}] (1 + 10^{9,65} [\text{H}^+] + 10^{11,89} [\text{H}^+]^2)$$

y

$$\alpha_{\text{Cu(OH,Val)}} = 1 + 10^{-8,0} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{8,19} [\text{Val}] + 10^{15,18} [\text{Val}]^2$$

Valorando una disolución de este tipo, en este caso -

con HNO_3 de concentración adecuada, y midiendo el potencial que adopta el electrodo indicador de amalgama de cobre a distintos valores de pH, se han obtenido los valores expuestos en la tabla XXXIII.

En la figura 47 están representados los puntos experimentales de coordenadas \mathcal{E}_M y pVal, donde:

$$\mathcal{E}_M = p\text{Cu} + \log \alpha_{\text{ANT}(\text{H})} + \log \left(\frac{[\text{CuANT}]'}{[\text{ANT}]'} \right)$$

Como puede apreciarse en dicha representación, se forma un complejo de estequiometría 1:1:1, puesto que la curva se confunde en un amplio intervalo de pVal con una recta de pendiente (-1). La abscisa del punto de intersección de dicha tangente a la curva de pendiente (-1) con la recta paralela al eje de abscisas de ordenada $\log K_{\text{Cu,ANT}}^{\text{Cu,ANT}}$ es igual a $\log K_{\text{CuANTVal}}^{\text{CuANT,Val}}$:

$$\log K_{\text{CuANTVal}}^{\text{CuANT,Val}} = 5,37$$

Utilizando el procedimiento matemático de cálculo de la constante de formación del complejo de ligando mixto formado se han obtenido los resultados recogidos en la tabla XXXIV.

El valor medio de $\log K_{\text{CuANTVal}}^{\text{CuANT,Val}}$ es 5,36, el cual coincide sensiblemente con el valor determinado por el procedimiento gráfico.

La ecuación de la curva $\mathcal{E}_M = f(\text{pVal})$ calculada según los valores de las constantes determinadas anteriormente es:

$$\mathcal{E}_M = 12,96 + \log (1 + 10^{-9,45} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{5,37} [\text{Val}]^{-1}) = f(\text{pVal})$$

TABLA XXXIII

Determinación de la constante de estabilidad del complejo de ligando mixto Cu(II)-ANT-dl-Valina, a partir de medidas de pH y de pCu.

(50 ml de solución donde $C_{Cu}=5 \cdot 10^{-4} M$, $C_{ANT}=10^{-3} M$, $C_{Val}=2 \cdot 10^{-2} M$, $\mu=0,1 M$ con KNO_3 , $T = 20 \pm 1^\circ C$).

HNO ₃ (ml)	pH	E(mV)	pCu	$\log \alpha_{X(H)}$	$\log \left(\frac{[CuX]'}{[X]'} \right)$	ϵ_m	pVal
0,00	9,65	-339	15,97	0,34	-0,03	16,28	2,00
1,14	9,45	-332	15,73	0,46	"	16,16	2,12
2,20	9,22	-323	15,42	0,63	"	16,02	2,29
2,94	9,00	-313	15,08	0,80	"	15,85	2,46
3,50	8,80	-302,5	14,73	0,98	"	15,68	2,64
3,90	8,61	-293	14,41	1,15	"	15,53	2,81
4,24	8,37	-279	13,93	1,38	"	15,28	3,04
4,44	8,11	-264	13,42	1,63	"	15,02	3,29
4,58	7,82	-247,5	12,86	1,92	"	14,75	3,57
4,68	7,56	-233	12,37	2,17	"	14,51	3,83
4,84	7,32	-219	11,90	2,41	"	14,28	4,07
4,94	6,96	-198	11,19	2,77	"	13,93	4,43
5,00	6,69	-183	10,68	3,04	-0,02	13,70	4,70
5,12	6,36	-166	10,10	3,37	"	13,45	5,03
5,20	6,08	-153	9,66	3,65	"	13,29	5,31
5,28	5,75	-139,5	9,20	3,98	-0,01	13,17	5,64
5,38	5,36	-125	8,71	4,37	"	13,07	6,03
5,46	4,86	-109	8,17	4,87	0,00	13,04	6,53
5,54	4,54	-99	7,83	5,19	"	13,02	6,85

X = ANT

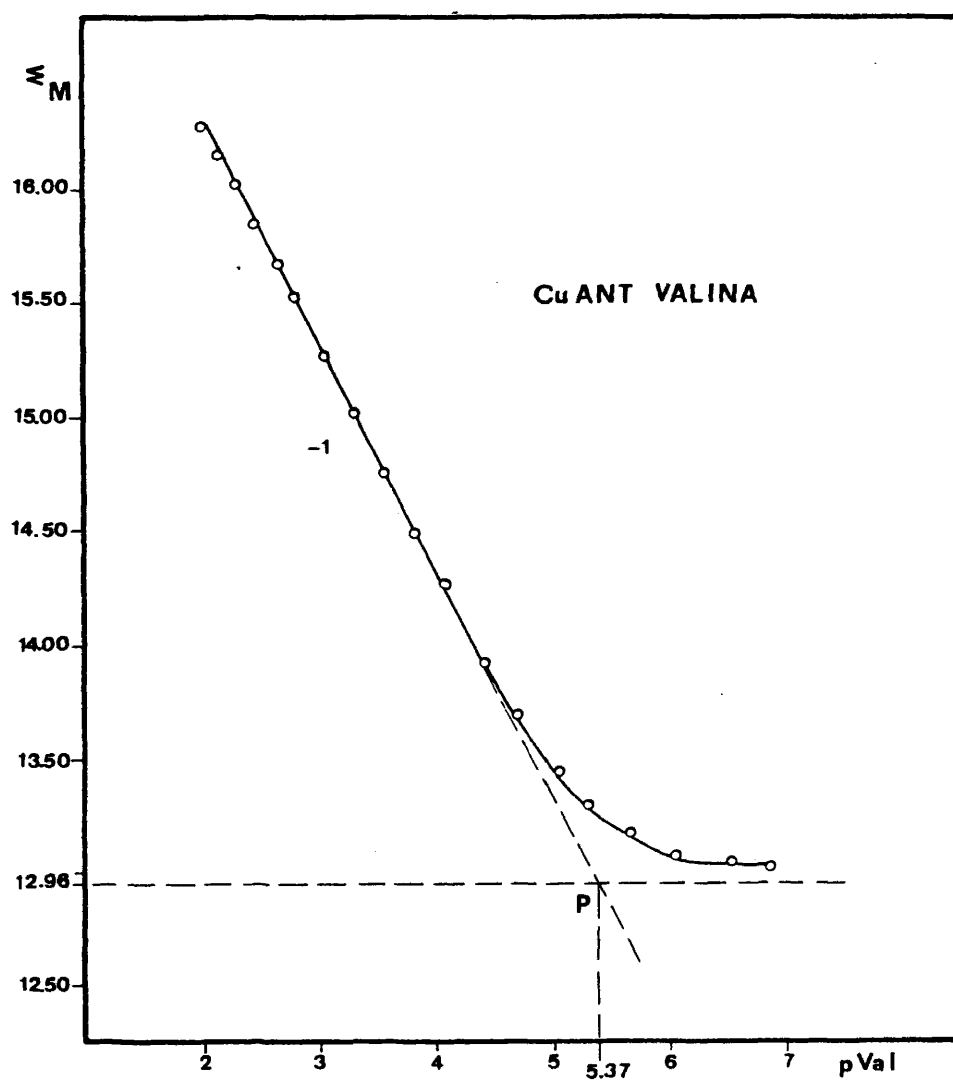


Fig. 47.-Determinación de constantes de formación de complejos de ligando mixto Cu(II)-ANT-Valina, mediante medidas de potencial y de pH.

TABLA XXXIV

Determinación por cálculo de la constante $K_{\text{CuANT,Val}}$,
a partir de los resultados experimentales de la tabla XXXIII.

pH	pVal	$\log K_{\text{CuANT,Val}}^{\text{CuANTVal}}$
9,22	2,29	5,35
9,00	2,46	5,35
8,80	2,64	5,36
8,61	2,81	5,38
8,37	3,04	5,36
8,11	3,29	5,35
7,82	3,57	5,35
7,56	3,83	5,37

Llevando a cabo cinco determinaciones gráficas de ---
 $\log K_{\text{CuANT,Val}}^{\text{CuANTVal}}$ se han conseguido los resultados siguientes:

Serie nº	$\log K_{\text{CuANT,Val}}^{\text{CuANTVal}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot S_m$
1	5,37				
2	5,32				
3	5,35	5,37	0,040	0,018	$5,37 \pm 0,05$
4	5,43				
5	5,37				

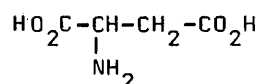
con un intervalo de confianza del 95% ($t = 2,776$).

Considerando el límite de confianza con que fue calculada la constante $K_{\text{Cu,ANT}}^{\text{Cu,ANT}}$, tendremos finalmente:

$$\log K_{\text{CuANTVal}}^{\text{CuANT,Val}} = 5,37 \pm 0,09$$

III.3.5.6.- Complejos Cu(II)-Ácido nitrilotriacético (ANT)-Ácido Aspártico.

El ácido aspártico o ácido aminobutanodioico tiene como fórmula:



Los valores de los cologarismos de las constantes de disociación sucesivas de este ácido aminado a 20°C y fuerza iónica 0,1M son (235):

$$1,88; 3,65; 9,60$$

Los valores de los logaritmos de las constantes de estabilidad de los complejos formados por el ácido aspártico con el Cu(II), que se han utilizado en los cálculos posteriores, son (236):

$$\log K_{\text{CuAspa}}^{\text{Cu,Aspa}} = 8,57 \quad ; \quad \log K_{\text{Cu(Aspa)}_2}^{\text{Cu,2Aspa}} = 15,35$$

Las concentraciones molares iniciales del catión y de los dos complejantes empleadas en la serie de medidas han sido:

$$C_{\text{Cu}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{M}; \quad C_{\text{ANT}} = 10^{-3} \text{M}; \quad C_{\text{Aspa}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

Con los datos anteriores, pueden escribirse las expresiones

siones siguientes:

$$C_{Aspa} \frac{V_i}{V_t} = [^-Aspa_](1 + 10^{9,60} [^-H^+_] + 10^{13,25} [^-H^+_]^2 + 10^{15,13} [^-H^+_]^3)$$

y

$$\alpha_{Cu(OH, Aspa)} = 1 + 10^{-8,0} [^-H^+_]^{-1} + 10^{8,57} [^-Aspa_-] + 10^{15,35} [^-Aspa_-]^2$$

Valorando con HNO_3 aproximadamente 0,1M una disolución cuya composición es la indicada anteriormente, y midiendo, a diferentes valores de pH, el potencial con el electrodo indicador de Cu(Hg) se han obtenido los resultados expuestos en la tabla XXXV.

Los puntos experimentales de coordenadas $\xi_m = \{pCu + \log \alpha_{ANT(H)} + \log ([^- (CuANT)'] / [^- ANT'])\}$ y $pAspa$ están representados en la figura 48. En ella se ve claramente que el complejo mixto formado contiene el metal, el nitrilotriacetato y el aminoácido en la proporción 1:1:1.

La abcisa del punto de intersección de la tangente de pendiente (-1) a la curva experimental obtenida, con la paralela al eje de abcisas de ordenada 12,96 proporciona el valor de $\log K_{CuANT, Aspa}^{CuANT, Aspa}$:

$$\log K_{CuANT, Aspa}^{CuANT, Aspa} = 5,35$$

Aplicando nuevamente el método matemático de cálculo de esta constante de estabilidad, utilizando los datos expuestos en la tabla XXXV, se han obtenido los resultados recopilados en la tabla XXXVI.

TABLA XXXV

Determinación potenciométrica por el método de RING--
BOM-HARJU de la constante de estabilidad del complejo mixto ---
Cu(II)-ANT-Acido Aspártico.

(50 ml de solución donde $C_{Cu} = 5 \cdot 10^{-4} M$, $C_{ANT} = 10^{-3} M$, $C_{Aspa} = 2 \cdot 10^{-2} M$, $\mu = 0,1 M$ con KNO_3 , $T = 20 \pm 1^\circ C$).

HNO_3 (ml)	pH	E (mV)	pCu	$\log \alpha_{X(H)}$	$\log \left(\frac{[CuX]'}{[X]'} \right)$	E_M	pAspa
0,00	9,75	-346	16,20	0,29	-0,03	16,46	1,93
0,80	9,54	-339	15,97	0,41	-0,04	16,34	2,04
1,32	9,28	-329	15,63	0,58	-0,04	16,17	2,20
1,66	9,10	-320	15,32	0,72	-0,04	16,00	2,33
1,92	8,88	-309,5	14,97	0,91	-0,04	15,84	2,51
2,14	8,63	-295,5	14,49	1,13	-0,05	15,57	2,73
2,26	8,34	-279,5	13,95	1,41	-0,05	15,31	3,00
2,34	8,10	-265,5	13,47	1,64	-0,05	15,06	3,23
2,50	7,80	-248	12,88	1,94	-0,05	14,77	3,53
2,58	7,48	-229,5	12,25	2,25	-0,05	14,45	3,84
2,66	7,24	-216	11,80	2,49	-0,04	14,25	4,08
2,74	6,98	-200,5	11,27	2,75	-0,05	13,97	4,34
2,80	6,67	-183,5	10,69	3,06	-0,04	13,71	4,65
2,90	6,33	-166	10,10	3,40	-0,03	13,47	4,99
2,98	6,06	-154	9,69	3,67	-0,03	13,33	5,26
3,10	5,61	-135,5	9,07	4,12	-0,01	13,18	5,72
3,24	5,34	-126	8,75	4,39	-0,01	13,13	5,99
3,38	5,14	-119	8,51	4,59	0,00	13,10	6,20
3,64	4,90	-111	8,24	4,83	0,00	13,07	6,45

X = ANT

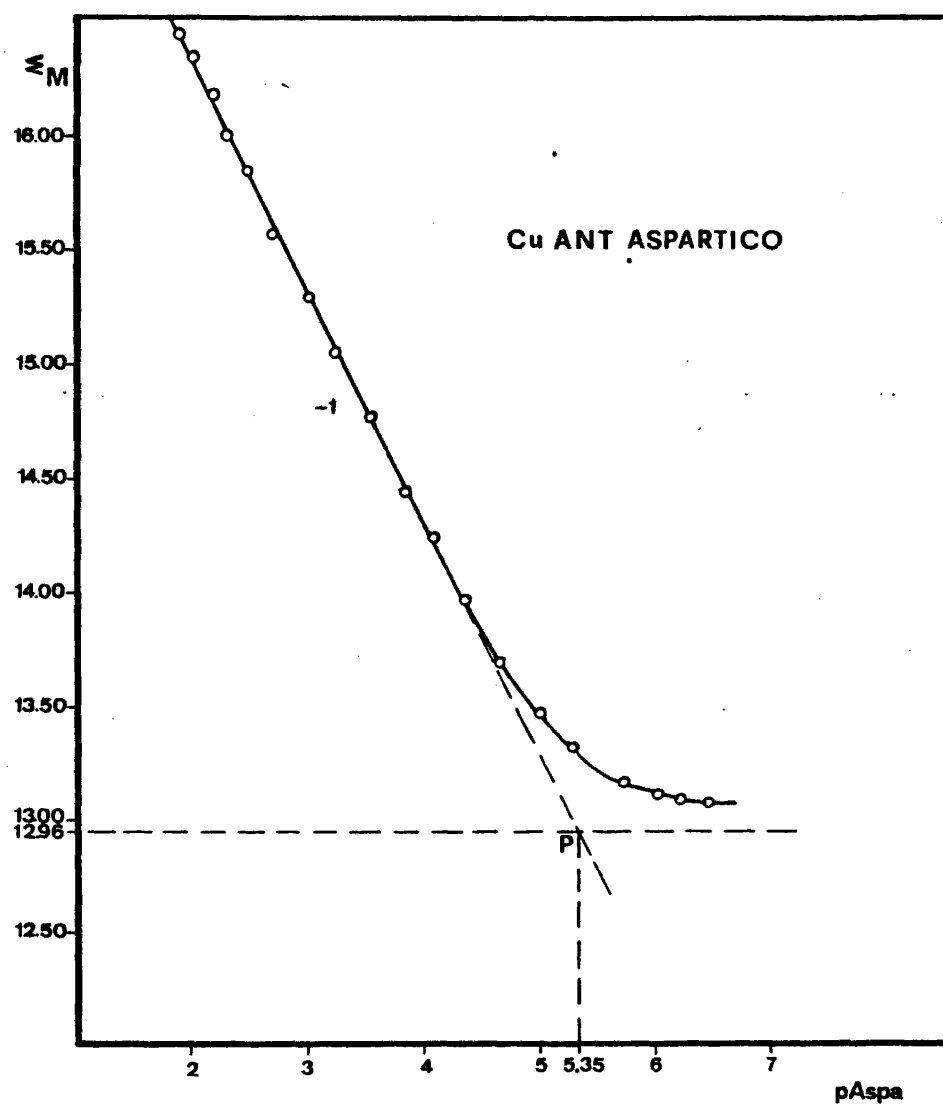


Fig.48.- Determinación de constantes de formación de complejos de ligando mixto Cu(II)-ANT-Acido Aspártico, mediante medidas de potencial y de pH.

TABLA XXXVI

Determinación por cálculo de la constante $K_{\text{CuANT,Aspa}}^{\text{CuANT,Aspa}}$ a partir de los datos experimentales de la tabla XXXV.

pH	pAspa	$\log K_{\text{CuANT,Aspa}}^{\text{CuANT,Aspa}}$
9,10	2,33	5,37
8,88	2,51	5,39
8,63	2,73	5,34
8,34	3,00	5,35
8,10	3,23	5,33
7,80	3,53	5,33
7,48	3,84	5,32
7,24	4,08	5,35

El valor medio obtenido es de 5,35 que como se aprecia coincide plenamente con el determinado por el procedimiento gráfico.

La ecuación de la curva $\Sigma_M = f(p\text{Aspa})$ calculada a partir de los valores de las constantes de formación determinados previamente es:

$$\Sigma_M = 12,96 + \log(1 + 10^{-9,45} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{5,35} [\text{Aspa}]^{-1}) = f(p\text{Aspa})$$

Cinco determinaciones consecutivas de $\log K_{\text{CuANT,Aspa}}^{\text{CuANT,Aspa}}$ han arrojado los resultados que se exponen a continuación:

Serie nº	$\log K_{\text{CuANT,Aspa}}^{\text{CuANT,Aspa}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	s_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot s_m$
1	5,35				
2	5,33				
3	5,30	5,33	0,040	0,018	$5,33 \pm 0,05$
4	5,38				
5	5,28				

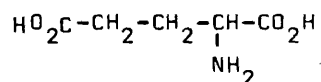
con un intervalo de confianza del 95% ($t = 2,776$).

Si se considera el límite de confianza de $\log K_{\text{CuANT,Aspa}}^{\text{Cu,ANT}}$, el resultado obtenido de la constante de formación del complejo de ligando mixto es:

$$\log K_{\text{CuANT,Aspa}}^{\text{CuANT,Aspa}} = 5,33 \pm 0,09$$

III.3.5.7.- Complejos Cu(II)-Acido nitrilotriacético (ANT)-Acido Glutámico.

El ácido glutámico o ácido 2-aminopentanodioico tiene como fórmula:



Los valores de los cologarismos de las constantes de disociación sucesivas empleadas son (237):

2,30; 4,28; 9,67

Los logaritmos de las constantes de formación de los distintos complejos que forma este aminoácido con los iones ---

Cu(II) son (153):

$$\log K_{\text{CuGlu}}^{\text{Cu,Glu}} = 7,4 \quad ; \quad \log K_{\text{Cu(Glu)}_2}^{\text{Cu,2Glu}} = 13,9$$

Las concentraciones molares de Cu(II), ANT y Acido -- Glutámico escogidas han sido:

$$C_{\text{Cu}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}; \quad C_{\text{ANT}} = 10^{-3} \text{ M}; \quad C_{\text{Glu}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Las ecuaciones a partir de las cuales se han calculado los valores de la concentración de Glutamato libre y del coeficiente $\alpha_{\text{Cu(OH,Glu)}}$ a diferentes valores de pH son, por lo -- tanto:

$$C_{\text{Glu}} \frac{V_i}{V_t} = [\text{Glu}^-] (1 + 10^{9,67} [\text{H}^+] + 10^{13,95} [\text{H}^+]^2 + 10^{16,25} [\text{H}^+]^3)$$

y

$$\alpha_{\text{Cu(OH,Glu)}} = 1 + 10^{-8,0} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{7,4} [\text{Glu}^-] + 10^{13,9} [\text{Glu}^-]^2$$

Valorando con HNO_3 una disolución de este tipo se han obtenido los valores de pCu a diferentes pH que se exponen en -- la tabla XXXVII.

En la figura 49 se ha representado la curva experimental:

$$\mathcal{E}_M = \text{pCu} + \log \alpha_{\text{ANT(H)}} + \log \left(\frac{[\text{CuANT}]'}{[\text{ANT}']} \right) = f(\text{pGlu})$$

pudiendo apreciarse como el complejo de ligando mixto formado -- tiene una estequiometría 1:1:1.

TABLA XXXVII

Determinación potenciométrica por el método de RING--
BOM-HARJU de la constante de estabilidad del complejo mixto ---
Cu(II)-ANT-Acido Glutámico.

(50 ml de disolución donde $C_{Cu} = 5 \cdot 10^{-4} M$, $C_{ANT} = 10^{-3} M$, $C_{Glu} = 2 \cdot 10^{-2} M$, $\mu = 0,1 M$ con KNO_3 , $T = 20 \pm 1^\circ C$).

HNO_3 (ml)	pH	E(mV)	pCu	$\log \alpha_{X(H)}$	$\log \left(\frac{[CuX]'}{[X]'} \right)$	ϵ_M	pGlu
0,00	10,06	-341,5	16,05	0,17	0,00	16,22	1,85
1,84	9,70	-334	15,80	0,32	"	16,12	2,00
2,92	9,49	-328	15,59	0,44	"	16,03	2,12
3,88	9,30	-320,5	15,34	0,57	"	15,94	2,26
4,80	9,09	-311,5	15,03	0,73	"	15,76	2,42
5,70	8,79	-297	14,54	0,99	"	15,53	2,68
6,14	8,60	-286,5	14,19	1,16	"	15,35	2,85
6,44	8,40	-275,5	13,81	1,35	"	15,16	3,04
6,64	8,19	-264	13,42	1,55	"	14,97	3,25
6,80	7,98	-252	13,02	1,76	"	14,78	3,45
6,90	7,74	-238	12,54	1,99	"	14,53	3,69
6,98	7,44	-221	11,97	2,29	"	14,26	3,99
7,06	7,11	-202	11,32	2,62	"	13,94	4,32
7,16	6,86	-188	10,85	2,87	"	13,72	4,57
7,24	6,66	-177,5	10,49	3,07	"	13,56	4,77
7,32	6,39	-164,5	10,05	3,34	"	13,39	5,04
7,46	6,04	-149	9,53	3,69	"	13,22	5,40
7,64	5,76	-138	9,15	3,97	"	13,12	5,68
7,86	5,46	-127,5	8,80	4,27	"	13,07	6,00
8,08	5,28	-121,5	8,59	4,45	"	13,04	6,20
8,50	5,02	-113	8,31	4,71	"	13,02	6,49
9,18	4,78	-105,5	8,05	4,94	"	12,99	6,78

X = ANT

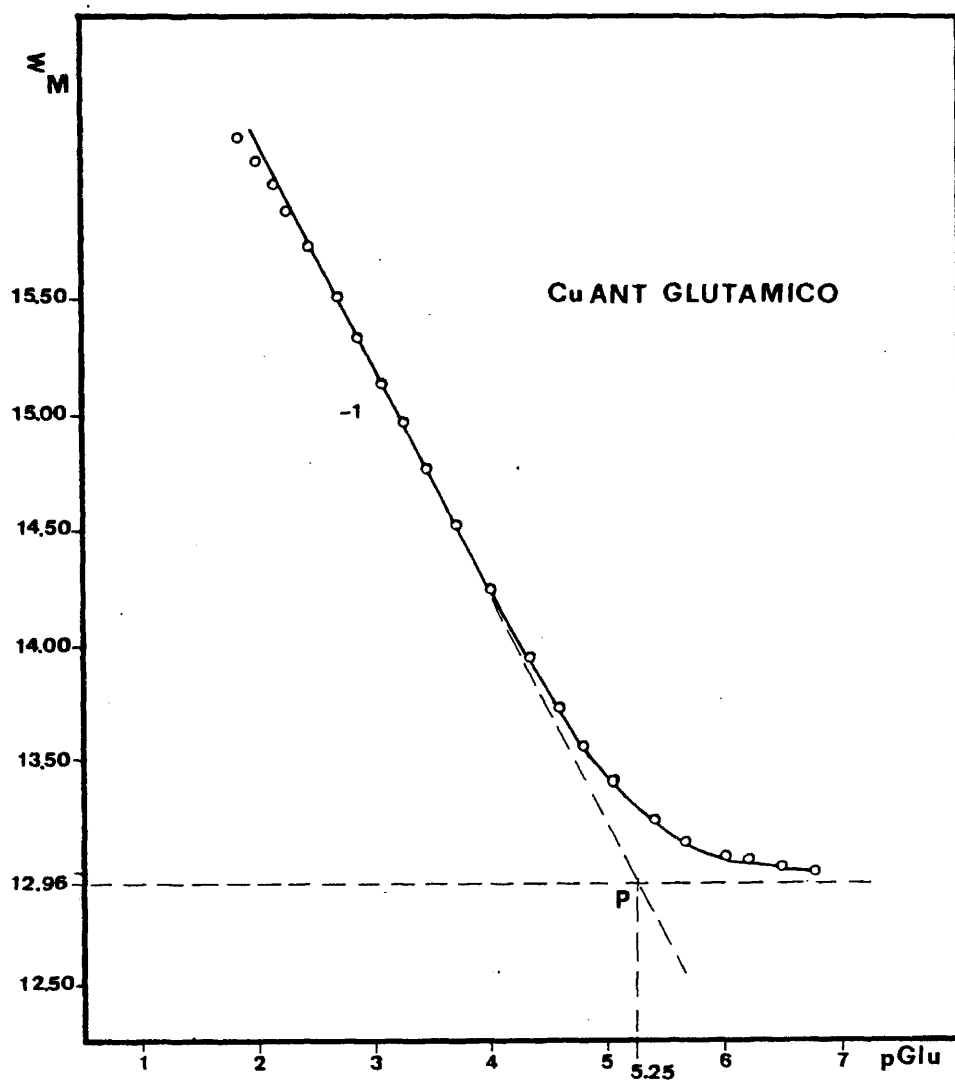


Fig. 49.- Determinación de constantes de formación de complejos de ligando mixto Cu(II)-ANT-Acido Glutámico mediante medidas de potencial y de pH.

La abscisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (-1) con la paralela al eje de abscisas cuya ordenada es $\log K_{\text{CuANT}}^{\text{Cu,ANT}}$ (12,96) es igual a $\log K_{\text{CuANTGlu}}^{\text{CuANT,Glu}}$:

$$\log K_{\text{CuANTGlu}}^{\text{CuANT,Glu}} = 5,25$$

Si se aplica el método matemático de cálculo de la constante de estabilidad de este complejo mixto en la zona de la curva $M_m = f(p\text{Glu})$ explotable gráficamente se obtienen los resultados expuestos en la tabla XXXVIII.

TABLA XXXVIII

Determinación matemática de la constante $K_{\text{CuANTGlu}}^{\text{CuANT,Glu}}$ a partir de los datos experimentales de la tabla XXXVII.

pH	pGlu	$\log K_{\text{CuANTGlu}}^{\text{CuANT,Glu}}$
9,09	2,42	5,22
8,79	2,68	5,25
8,60	2,85	5,24
8,40	3,04	5,24
8,19	3,25	5,26
7,98	3,45	5,26
7,74	3,69	5,25

El valor medio de $\log K_{\text{CuANTGlu}}^{\text{CuANT,Glu}}$ que se obtiene es 5,25, el cual coincide completamente con el valor determinado por el procedimiento gráfico.

La ecuación de la curva $M_m = f(p\text{Glu})$ calculada me---

diante los valores de las distintas constantes de estabilidad -
obtenidas es:

$$\epsilon_M = 12,96 + \log(1+10^{-9,45} [H^+]^{-1} + 10^{5,25} [Glu]^{-1}) = f(pGlu)$$

Una serie de cinco determinaciones gráficas consecuti-
vas de $\log K_{CuANTGlu}^{CuANT,Glu}$ ha proporcionado los siguientes resulta-
dos:

Serie nº	$\log K_{CuANTGlu}^{CuANT,Glu}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	5,25				
2	5,20				
3	5,23	5,24	0,037	0,017	$5,24 \pm 0,05$
4	5,30				
5	5,23				

con un intervalo de confianza del 95% ($t = 2,776$).

Si se toma en consideración la precisión con que se -
obtuvo el valor de $\log K_{CuANT}^{Cu,ANT}$, el límite de confianza global -
para el logaritmo de la constante de estabilidad del complejo -
de ligando mixto considerado será:

$$\log K_{CuANTGlu}^{CuANT,Glu} = 5,24 \pm 0,09$$

III.3.5.8.- Complejos Cu(II)-Acido iminodiacético (AIDA)-Glico- cola.

Como ya se indicó en el apartado III.3.4.3., las con-
diciones experimentales en las que van a determinarse las cons-
tantes de estabilidad de este tipo de complejos son 25°C de tem-

peratura y a una fuerza iónica 0,1 M con KNO_3 . Los cologarismos de las constantes de disociación sucesivas del AIDA en las condiciones mencionadas son (207,208):

$$2,58; 9,33$$

y, por consiguiente:

$$\alpha_{\text{AIDA(H)}} = 1 + 10^{9,33} [\text{H}^+] + 10^{11,91} [\text{H}^+]^2$$

Los valores de los cologarismos de las constantes de disociación de la glicocola a 25°C y $\mu = 0,1 \text{ M}$ son (238):

$$2,33; 9,68$$

Los logaritmos de las constantes de estabilidad de los complejos formados por la glicocola con los iones Cu(II) a 25°C y $\mu = 0,1 \text{ M}$ en KNO_3 son (224):

$$\log K_{\text{CuGli}}^{\text{Cu,Gli}} = 8,23 \quad ; \quad \log K_{\text{Cu(Gli)}_2}^{\text{Cu,2Gli}} = 15,19$$

Las concentraciones molares iniciales de cada una de las especies en disolución han sido:

$$C_{\text{Cu}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}; \quad C_{\text{AIDA}} = 10^{-3} \text{ M}; \quad C_{\text{Gli}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Como se ha comentado precedentemente en el apartado de discusión de resultados (III.3.4.4.), utilizando una solución en la que $C_{\text{Cu}}/C_{\text{AIDA}} = 0,5/1$ se previene de un modo conveniente la posible influencia, en los cálculos posteriores, del

complejo biligando Cu(AIDA)_2 . Asimismo el exceso de aminoácido presente es adecuado para poder suponer sin error apreciable -- que $\sum_u [\text{Cu(Gli)}_u]$ y $\sum_p [\text{CuAIDA(Gli)}_p]$ son despreciables frente a las concentraciones de las especies protonadas de la glicocola, y, por ello, es correcto escribir las siguientes expresiones:

$$C_{\text{Gli}} \cdot \frac{V_i}{V_t} = [\text{Gli}^-] (1 + 10^{9,68} [\text{H}^+] + 10^{12,01} [\text{H}^+]^2)$$

y

$$\alpha_{\text{Cu(OH,Gli)}} = 1 + 10^{-8,0} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{8,23} [\text{Gli}^-] + 10^{15,19} [\text{Gli}^-]^2$$

Valorando una solución como la descrita con KOH de -- concentración adecuada, y midiendo el potencial que adopta el -- electrodo indicador de amalgama de cobre a diferentes valores -- de pH se han obtenido los resultados que se exponen en la tabla XXXIX.

Los puntos experimentales de coordenadas \sum_m y pGli -- han representado en la figura 50, siendo:

$$\sum_m = \text{pCu} + \log \alpha_{\text{AIDA(H)}} + \log \left(\frac{[\text{(CuAIDA)}']}{[\text{AIDA}']}\right)$$

En dicha figura puede apreciarse que el complejo de ligando mixto que se forma posee una estequiometría 1:1:1. La -- abscisa del punto de intersección de la tangente a la curva de -- pendiente (-1) y de la paralela al eje de abscisas de ordenada $\log K_{\text{Cu,AIDA}}^{\text{Cu,AIDA}} (10,50)$ es igual al logaritmo de la constante de -- estabilidad del complejo CuAIDAAGli :

TABLA XXXIX

Determinación potenciométrica de la constante de formación del complejo Cu(II)-AIDA-Glicocola, por el método de --- RINGBOM-HARJU.

(50 ml de solución donde $C_{Cu}=5 \cdot 10^{-4} M$, $C_{AIDA}=10^{-3} M$, $C_{Gli}=2 \cdot 10^{-2} M$, $\mu=0,1 M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pCu	$\log \alpha_{I(H)}$	$\log \frac{[CuI]']}{[I']}$	M_M	pGli
0,00	3,92	-20,5	5,17	5,43	-0,10	10,50	7,47
0,56	4,30	-33	5,59	5,04	-0,11	10,52	7,09
0,78	4,60	-43,5	5,95	4,73	-0,14	10,54	6,79
0,94	4,88	-54	6,31	4,45	-0,18	10,58	6,51
1,08	5,20	-67,5	6,76	4,13	-0,24	10,65	6,19
1,16	5,39	-76	7,05	3,94	-0,29	10,70	6,00
1,30	5,72	-93	7,63	3,61	-0,32	10,92	5,67
1,38	5,96	-106	8,07	3,37	-0,35	11,09	5,43
1,46	6,42	-132	8,95	2,91	-0,38	11,48	4,97
1,52	6,74	-151,5	9,61	2,59	-0,36	11,84	4,65
1,56	6,93	-162	9,97	2,40	-0,38	11,99	4,46
1,64	7,30	-184	10,71	2,03	-0,39	12,35	4,09
1,76	7,48	-194	11,05	1,86	-0,39	12,52	3,92
2,00	7,75	-211	11,63	1,59	-0,35	12,87	3,65
2,42	8,00	-225	12,10	1,35	-0,36	13,09	3,41
3,00	8,21	-237	12,51	1,15	-0,36	13,30	3,21
3,86	8,41	-248	12,88	0,97	-0,38	13,47	3,02
5,00	8,59	-258	13,22	0,81	-0,37	13,66	2,86
6,94	8,81	-269	13,59	0,63	-0,37	13,85	2,68
9,30	9,00	-277,5	13,88	0,50	-0,38	14,00	2,54
12,50	9,20	-285	14,14	0,37	-0,42	14,09	2,40
15,00	9,34	-290	14,31	0,30	-0,43	14,18	2,32

I = AIDA

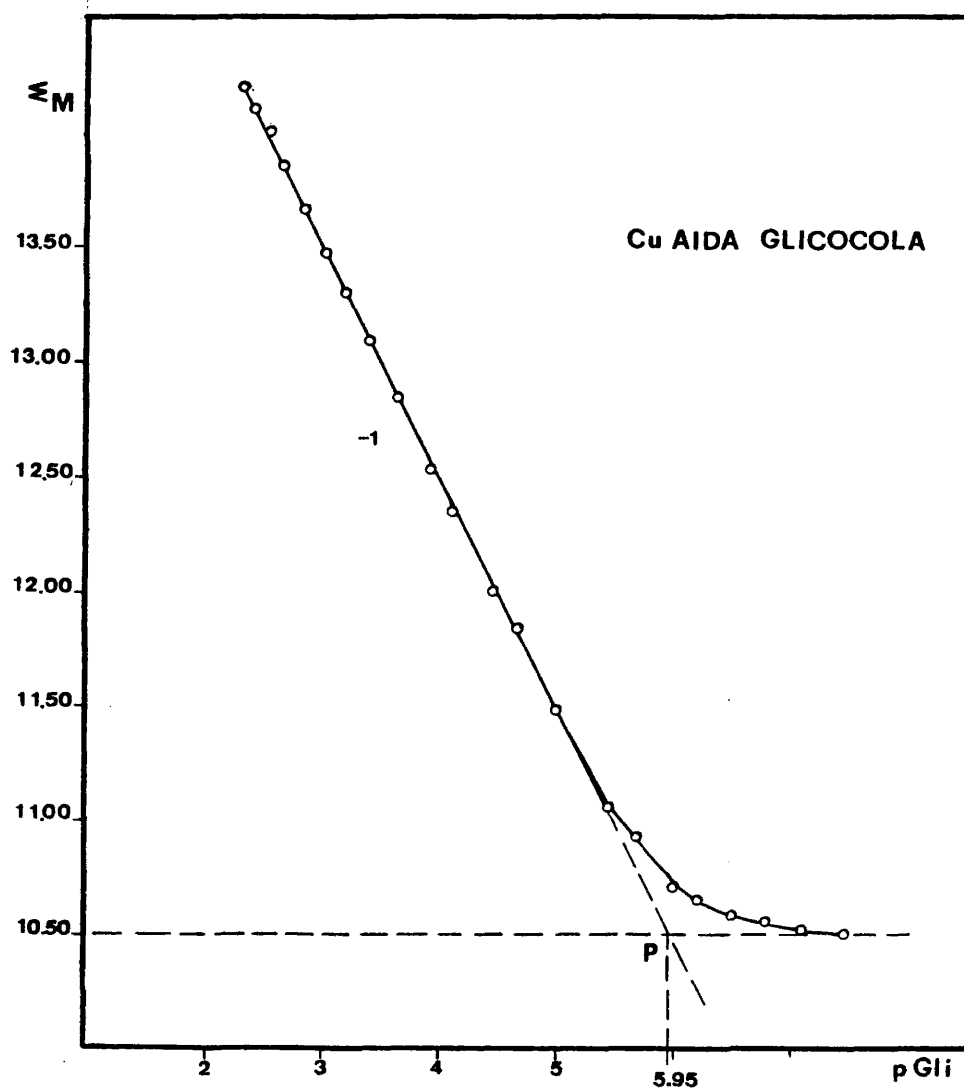


Fig. 50.—Determinación de constantes de formación de complejos de ligando mixto Cu(II)-AIDA-Glicocola mediante medidas de potencial y de pH.

$$\log K_{\text{CuAIDA Gli}}^{\text{CuAIDA, Gli}} = 5,95$$

Si se aplica a continuación el método matemático de determinación de constantes de complejos de ligando mixto, que se detalló en la parte teórica (apartado II.2.1.4.2.), a este caso concreto será necesario emplear la fórmula:

$$K_{\text{CuAIDA Gli}}^{\text{CuAIDA, Gli}} = \frac{\alpha_{\text{CuAIDA(H, OH, Gli)}} - 1}{[\text{Gli}]}$$

pues en el estudio del sistema binario CuAIDA (apartado III.3.4.3.) no se detectaron ni complejos ácidos CuAIDA H_1 , ni básicos del tipo CuAIDA(OH)_j . Como ya se explicó en la parte teórica, el coeficiente $\alpha_{\text{CuAIDA(H, OH, Gli)}}$ viene definido asimismo por la expresión:

$$\log \alpha_{\text{CuAIDA(H, OH, Gli)}} = p_{\text{Cu}} + \log \alpha_{\text{AIDA(H)}} + \log \left(\frac{[\text{(CuAIDA)'}]}{[\text{AIDA'}]} \right) - \log K_{\text{CuAIDA}}^{\text{Cu, AIDA}}$$

En la tabla XL están recogidos los valores obtenidos de $\log K_{\text{CuAIDA Gli}}^{\text{CuAIDA, Gli}}$ por cálculo matemático a partir de las ecuaciones anteriores en un intervalo suficientemente amplio de pGli.

El valor medio obtenido es 5,99 que como se ve está muy próximo al valor obtenido gráficamente.

TABLA XL

Determinación matemática de la constante $K_{\text{CuAIDA,Gli}}^{\text{CuAIDAGli}}$
a partir de los resultados experimentales de la tabla XXXIX.

pH	pGli	$\log K_{\text{CuAIDA,Gli}}^{\text{CuAIDAGli}}$
9,20	2,40	5,99
9,00	2,54	6,04
8,81	2,68	6,03
8,59	2,86	6,02
8,41	3,02	5,99
8,21	3,21	6,01
8,00	3,41	5,99
7,75	3,65	6,02
7,48	3,92	5,94
7,30	4,09	5,93
6,93	4,46	5,94

La ecuación de la curva $\Sigma_M = f(\text{pGli})$ calculada mediante los valores de las constantes de formación determinados precedentemente es:

$$\Sigma_M = 10,50 + \log (1 + 10^{5,95} \text{Gli}) = f(\text{pGli})$$

Una serie de cinco determinaciones consecutivas del valor de $\log K_{\text{CuAIDA,Gli}}^{\text{CuAIDAGli}}$ ha proporcionado los resultados que a continuación se exponen:

Serie nº	$\log K_{\text{CuAIDA,Gli}}^{\text{CuAIDAGli}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	5,95				
2	6,00				
3	6,03	5,96	0,059	0,026	$5,96 \pm 0,07$
4	5,90				
5	5,90				

con un intervalo de confianza del 95% ($t = 2,776$).

Si se considera la imprecisión con que se obtuvo el complejo 1:1 CuAIDA, y se calcula el error global, se obtiene un resultado de:

$$\log K_{\text{CuAIDA,Gli}}^{\text{CuAIDAGli}} = 5,96 \pm 0,12$$

III.3.5.9.- Complejos Cu(II)-Acido iminodiacético (AIDA)-Acido Glutámico.

A 25°C y fuerza iónica 0,1 M los valores de los logaritmos de las constantes de disociación de este ácido son --- (237):

$$2,30; 4,28; 9,67$$

En idénticas condiciones experimentales, los valores de las constantes de estabilidad de los complejos que forma el ácido glutámico con los iones Cu(II) son (153):

$$\log K_{\text{CuGlu}}^{\text{Cu,Glu}} = 7,4 \quad ; \quad \log K_{\text{Cu(Glu)}_2}^{\text{Cu,2Glu}} = 13,9$$

Las concentraciones molares iniciales del catión y de los dos tipos de complejantes utilizados han sido escogidas del siguiente modo:

$$C_{Cu} = 5 \cdot 10^{-4} M; \quad C_{AIDA} = 10^{-3} M; \quad C_{Glu} = 2 \cdot 10^{-2} M$$

Basándose en los datos anteriores, es posible escribir sin cometer errores apreciables las siguientes expresiones:

$$C_{Glu} \frac{V_i}{V_t} = [Glu^-] (1 + 10^{9,67} [H^+] + 10^{13,95} [H^+]^2 + 10^{16,25} [H^+]^3)$$

y

$$\alpha_{Cu(OH, Glu)} = 1 + 10^{-8,0} [H^+]^{-1} + 10^{7,4} [Glu^-] + 10^{13,9} [Glu^-]^2$$

Valorando con HNO_3 de concentración adecuada una disolución cuya composición es la indicada anteriormente y midiendo, a diferentes valores de pH, el potencial que adopta el electrodo indicador de Cu(Hg) se han obtenido los resultados expuestos en la tabla XLI.

Los puntos experimentales de coordenadas $\Sigma_m = \{pCu + \log \alpha_{AIDA(H)} + \log ([CuAIDA]^- / [AIDA]^-)\}$ y $pGlu$ están representados en la figura 51. En dicha representación puede observarse que el único complejo de ligando mixto que se forma es el de estequiometría 1:1:1.

La abcisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (-1) con la paralela al eje de abcisas de ordenada 10,50 proporciona el valor de $\log K_{CuAIDA, Glu}^{CuAIDA, Glu}$:

$$\log K_{CuAIDA, Glu}^{CuAIDA, Glu} = 6,20$$

TABLA XLI

Determinación potenciométrica por el método de RING--
BOM-HARJU de la constante de estabilidad del complejo mixto ---
Cu(II)-AIDA-Acido Glutámico.

(50 ml de solución donde $C_{Cu}=5.10^{-4}M$, $C_{AIDA}=10^{-3}M$, $C_{Glu}=2.10^{-2}M$,
 $\mu=0,1 M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

HNO ₃ (ml)	pH	E(mV)	pCu	$\log \alpha_{I(H)}$	$\log \left(\frac{[CuI]'}{[I]'} \right)$	ξ_M	pGlu
0,00	9,94	-307	14,88	0,10	-0,03	14,95	1,89
1,80	9,71	-302	14,71	0,15	-0,03	14,83	2,00
3,56	9,49	-296	14,51	0,23	-0,03	14,71	2,13
5,88	9,19	-284,5	14,12	0,38	-0,02	14,48	2,35
7,22	9,00	-276,5	13,85	0,50	-0,02	14,33	2,51
8,66	8,71	-262	13,36	0,71	"	14,05	2,77
9,36	8,50	-250,5	12,97	0,89	"	13,84	2,97
10,00	8,17	-232	12,34	1,19	"	13,51	3,29
10,20	8,00	-222	12,00	1,35	"	13,33	3,46
10,40	7,74	-206,5	11,47	1,60	"	13,05	3,72
10,54	7,46	-189	10,88	1,88	"	12,74	3,99
10,62	7,26	-177	10,47	2,07	"	12,52	4,19
10,70	7,03	-163	10,00	2,30	"	12,28	4,42
10,76	6,86	-153	9,66	2,47	"	12,11	4,59
10,90	6,54	-134	9,02	2,79	"	11,79	4,92
11,00	6,32	-121,5	8,59	3,01	"	11,58	5,14
11,16	6,06	-107	8,10	3,27	"	11,35	5,40
11,36	5,79	-93	7,63	3,54	"	11,15	5,68
11,72	5,49	-78,5	7,14	3,84	"	10,96	6,00
12,14	5,28	-68,5	6,80	4,05	"	10,83	6,22
12,94	5,00	-57,5	6,42	4,33	-0,01	10,74	6,55
14,38	4,70	-46,5	6,05	4,63	-0,01	10,67	6,91

I = AIDA

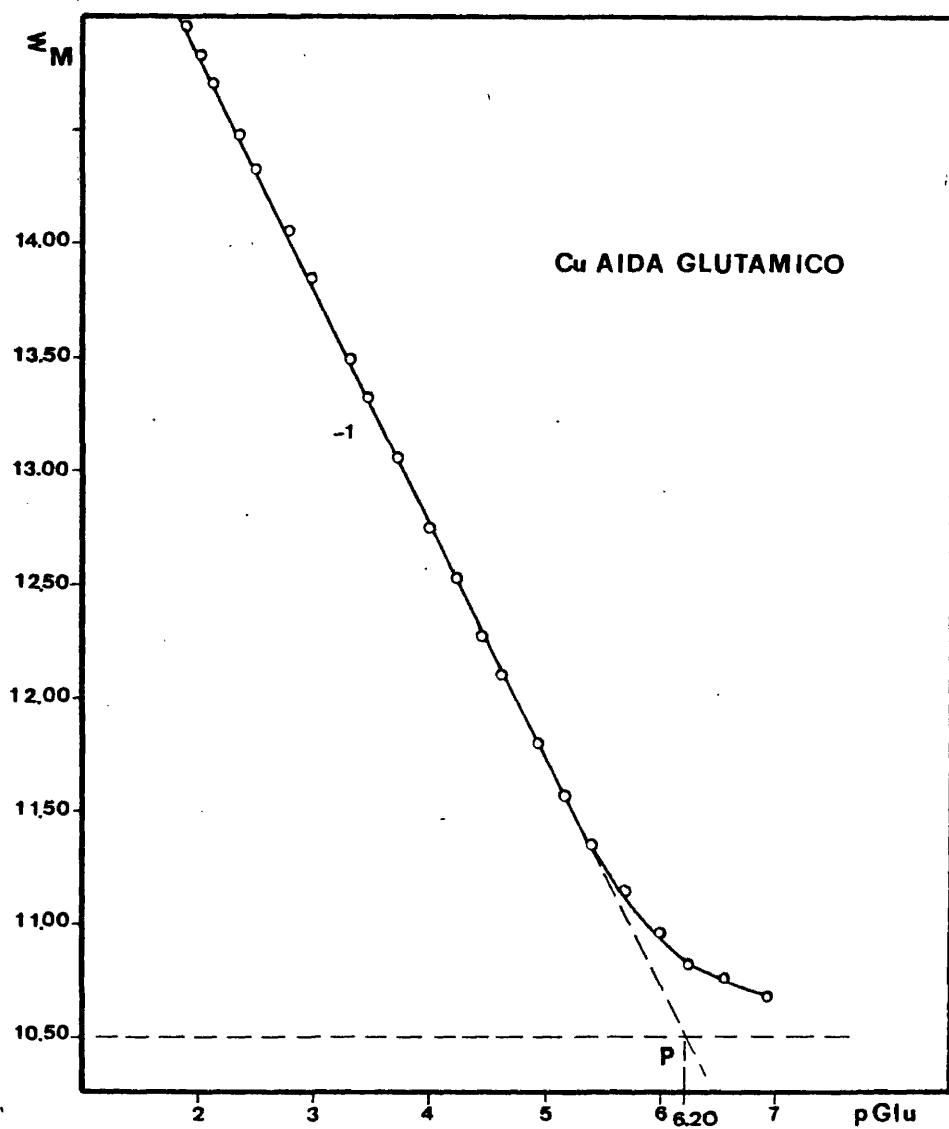


Fig.51.- Determinación de constantes de formación de complejos de ligando mixto Cu(II)-AIDA-Acido Glutámico mediante medidas de potencial y de pH.

Aplicando el procedimiento matemático de cálculo de esta constante de formación, empleando los datos experimentales de la tabla anterior, se han conseguido los resultados recopilados en la tabla XLII.

TABLA XLII

Determinación por cálculo matemático de la constante $K_{CuAIDA,Glu}$ a partir de los datos experimentales de la tabla -- XLI.

pH	pGlu	$\log K_{CuAIDA,Glu}$ $K_{CuAIDAGlu}$
8,00	3,46	6,29
7,74	3,72	6,27
7,46	3,99	6,23
7,26	4,19	6,21
7,03	4,42	6,19
6,86	4,59	6,19
6,54	4,92	6,19
6,32	5,14	6,18

El valor medio obtenido es de 6,22, que como se aprecia coincide sensiblemente con el valor determinado por el procedimiento gráfico.

La ecuación de la curva $\alpha_M = f(pGlu)$ calculada a partir de los valores de las constantes de estabilidad determinadas previamente es:

$$\epsilon_m = 10,50 + \log (1 + 10^{6,20} [\text{Glu}^-]) = f(\text{pGlu})$$

Cinco determinaciones consecutivas de $\log K_{\text{CuAIDA,Glu}}^{\text{CuAIDAGlu}}$ han arrojado los resultados siguientes:

Serie nº	$\log K_{\text{CuAIDAGlu}}^{\text{CuAIDA,Glu}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	6,20				
2	6,27				
3	6,23	6,21	0,044	0,020	$6,21 \pm 0,05$
4	6,15				
5	6,20				

con un intervalo de confianza del 95% ($t = 2,776$).

Si se considera el límite de confianza con el que se ha calculado el $\log K_{\text{CuAIDA}}^{\text{Cu,AIDA}}$, el resultado obtenido para la constante de estabilidad del complejo de ligando mixto es:

$$\log K_{\text{CuAIDAGlu}}^{\text{CuAIDA,Glu}} = 6,21 \pm 0,10$$

III.3.5.10.- Discusión de resultados.

Vamos a considerar, para desarrollar este apartado, - los distintos complejos Cu(II)-ANT-Aminoácidos por separado de los complejos Cu(II)-AIDA-Aminoácidos.

En primer lugar, y con objeto de comparar el método - gráfico de determinación de las constantes de estabilidad de -- los complejos de ligando mixto formados, van a compararse los - resultados obtenidos por nosotros con los que se han encontrado en la bibliografía, especificando en cada caso el método con el

cual se ha determinado el valor registrado, así como las condiciones experimentales utilizadas. Todos estos datos han sido expuestos en la tabla XLIII.

Como puede observarse en dicha tabla, los resultados coinciden apreciablemente con los bibliográficos disponibles, - debiéndose las pequeñas diferencias existentes a la variación - de las condiciones de experimentación y a la multiplicidad de - los métodos de cálculo de las constantes. La mencionada varia-- ción de condiciones experimentales (temperatura y fuerza iónica) hace que los datos necesarios (constantes de protonación de los ligandos, tanto del principal como del secundario, así como --- constantes de formación de los diferentes complejos binarios po-- sibles con los iones cúpricos) para proceder a la determinación de la constante de estabilidad del complejo mixto difieran en-- tre sí en los distintos trabajos recopilados, lo que explica -- perfectamente la pequeña disparidad de resultados encontrada.

Con el objeto de ilustrar la importancia de los valo-- res tomados de la bibliografía que se utilizan posteriormente - en los cálculos para determinar la constante del complejo mixto formado, vamos a proceder a continuación a calcular dicha cons-- tante para el complejo Cu(II)-ANT-Acido Glutámico empleando --- otros datos diferentes a los expuestos en el apartado III.3.5.7. Así, si en lugar de trabajar con los cologarismos de las cons-- tantes de disociación sucesivas del ácido glutámico 2,30, 4,28 y 9,67, utilizáramos los tomados de la bibliografía a 20°C y -- fuerza iónica 1M con NaClO₄ (233):2,39, 4,21 y 9,54, y siguiéramos manteniendo los mismos valores de las constantes de estabi-- lidad de los complejos del glutámico con el Cu(II) que se utili-- zaron en dicho apartado III.3.5.7., es decir, $\log K_{\text{CuGlu}}^{\text{Cu,Glu}} = 7,4$

TABLA XLIII

Complejos mixtos del tipo Cu(II)-ANT-Aminoácidos
(los valores que figuran en la parte superior de cada recuadro son los obtenidos en este trabajo por el método de RINGBOM-HARJU, con el electrodo de Cu(Hg) a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ y $\mu=0,1\text{M}$ con KNO_3).

$\log K_{MLA}^{\text{ML,A}}$ L	Gli	α -Ala	β -Ala	Ph-Ala	Val	Aspa	Glu
ANT	5,60 \pm 0,07 5,44(216) (239)	5,53 \pm 0,08 5,42(216) 5,63(209)	4,67 \pm 0,08 4,56(216) 4,48(209)	5,07 \pm 0,09 4,99(216)	5,37 \pm 0,09 5,10(216)	5,33 \pm 0,09 5,31(240)	5,24 \pm 0,09 5,10(240)

(209): $T=25^\circ\text{C}$; $\mu=0,1\text{M}$ NaNO_3 ; potenciometría con electrodo selectivo de cobre.

(216): $T=25^\circ\text{C}$; $\mu=0,07-0,08\text{M}$ KNO_3 ; potenciometría con electrodo de vidrio.

(239): $T=25^\circ\text{C}$; $\mu=0,5\text{M}$ NaNO_3 ; espectrofotometría.

(240): $T=25^\circ\text{C}$; $\mu=0,1\text{M}$ NaClO_4 ; potenciometría con electrodo de vidrio.

y $\log K_{\text{Cu}(\text{Glu})_2}^{\text{Cu}, 2\text{Glu}} = 13,9$, tendríamos ahora que:

$$C_{\text{Glu}} \frac{V_i}{V_t} = [\text{Glu}^-] (1 + 10^{9,54} [\text{H}^+] + 10^{13,75} [\text{H}^+]^2 + 10^{16,14} [\text{H}^+]^3)$$

y

$$\alpha_{\text{Cu}(\text{OH}, \text{Glu})} = 1 + 10^{-8,0} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{7,4} [\text{Glu}^-] + 10^{13,9} [\text{Glu}^-]^2$$

Si se opera a continuación del mismo modo al que se detalló en el apartado III.3.5.7., se obtiene la representación:

$$\Sigma_M = p\text{Cu} + \log \alpha_{\text{ANT}(\text{H})} + \log \left(\frac{[\text{CuANT}]'}{[\text{ANT}']} \right) = f(p\text{Glu})$$

que se halla en la figura 52, donde todos los términos del primer miembro de la igualdad anterior (Σ_M) tienen, como es lógico, el mismo valor que el que se expone en la tabla XXXVII, y donde solamente han variado con respecto a la figura 49 los valores de $p\text{Glu}$.

Como se aprecia en dicha figura, el valor del logaritmo de la constante de formación del complejo mixto $\text{Cu(II)}-\text{ANT--Acido Glutámico}$ obtenido ahora es:

$$\log K_{\text{CuANTGlu}}^{\text{CuANT}, \text{Glu}} = 5,13$$

que es apreciablemente distinto al obtenido (5,25) en el apartado III.3.5.7. con los cologarismos de las constantes de disociación allí empleados.

Esta notable influencia de las constantes de protonación para este tipo de complejos se hace mucho menor y en oca--

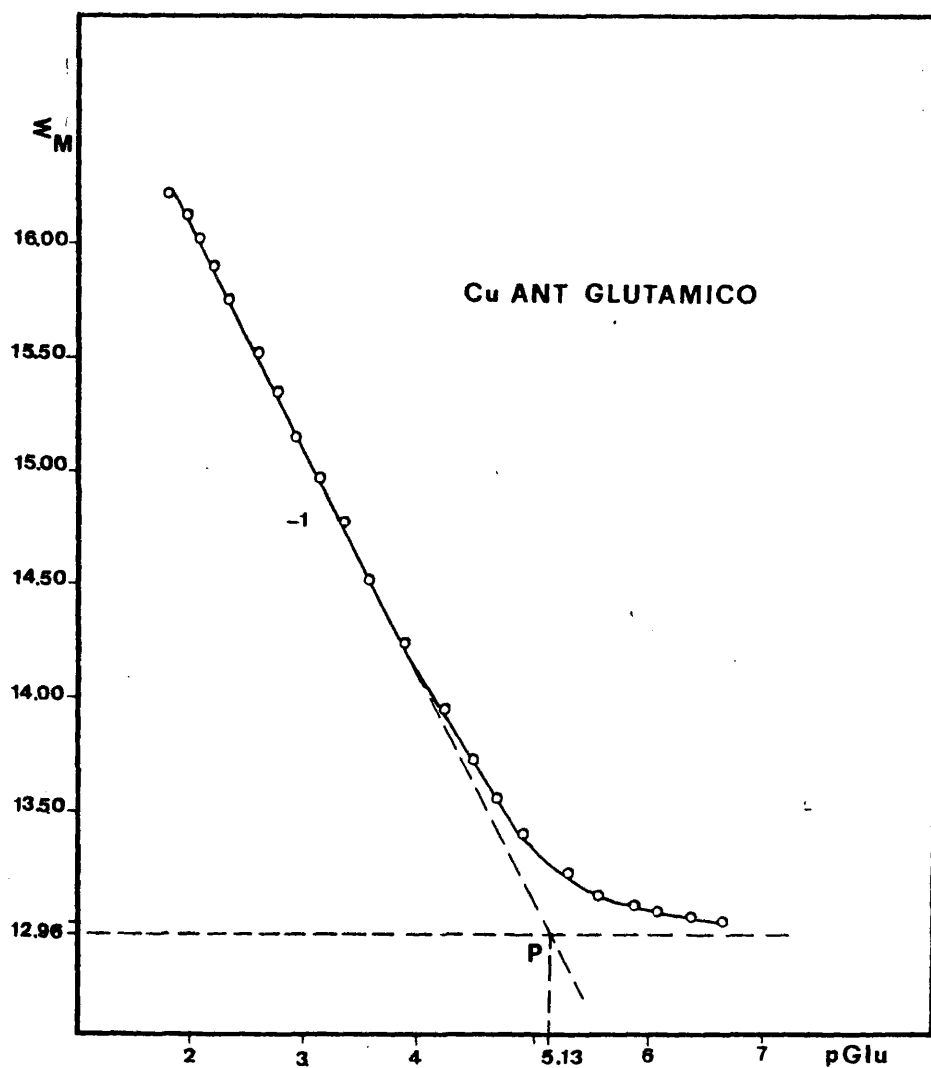


Fig.52.--Determinación de constantes de formación de complejos de ligando mixto Cu(II)-ANT-Acido Glutámico a partir de medidas de potencial y de pH.

siones despreciable (como así ocurre en el caso concreto del -- complejo Cu(II)-ANT-Glutámico) cuando lo que se varía son los -- valores de las constantes de formación de los complejos bina--- rios Cu(II)-Aminoácidos, sin modificar las constantes de diso--- ciación sucesivas de estos últimos, ya que las posibles reaccio--- nes colaterales entre los iones cúpricos y tales aminoácidos a lo único que afectan es al coeficiente $\alpha_{\text{Cu(OH, Aminoácido)}}$, el cual a su vez afecta al término:

$$\log \left(\frac{\sum (\text{CuANT})'}{\sum \text{ANT}'} \right)$$

que como hemos podido apreciar a lo largo de todo el trabajo es prácticamente nulo cuando la reacción de complejación principal (CuANT) es suficientemente cuantitativa. Naturalmente este fenó--- meno influiría mucho más en el caso en que el complejo princi--- pal formado fuera poco estable (como ocurre por ejemplo en el -- caso de los complejos Cu(II)-AIDA-Aminoácidos), pero en térmi--- nos generales, puede afirmarse que la influencia de las varia--- ciones de las constantes de disociación sucesivas de los ligan--- dos en los cálculos es mucho más importante que la de las cons--- tantes de formación de los posibles complejos binarios interfe--- rentes con el complejo de ligando mixto.

Se han efectuado asimismo, para cada uno de los com--- plejos mixtos estudiados, los cálculos del término :

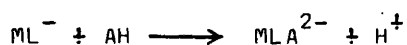
$$\log \left(\frac{\sum (\text{CuANT})'}{\sum \text{ANT}'} \right)$$

considerando la posible influencia de los complejos del tipo -- Cu(ANT)₂, mediante la introducción del sumando $\sum (\text{CuANT}_2)'$ en los correspondientes balances de masas, para lo cual hemos --

utilizado el valor de $\log K_{\text{Cu(ANT)}_2}^{\text{Cu,2ANT}} = 17,43$, tomado de la bibliografía. Se ha comprobado que, en todos los casos, esa influencia es absolutamente despreciable, en las condiciones experimentales empleadas por nosotros, y que, por consiguiente, el término $\log ([\text{CuANT}]'/[\text{ANT}'])$ puede calcularse correctamente sin más que aplicar la expresión:

$$\log \left(\frac{\frac{1}{V_t} \cdot C_{\text{Cu}} - [\text{Cu}']}{\frac{1}{V_t} (C_{\text{ANT}} - C_{\text{Cu}}) + [\text{Cu}']} \right)$$

La reacción entre un nitrilotriacetato metálico ML^- , del tipo del estudiado en este capítulo, y el aminoácido como ligando secundario (AH) en la zona de pH donde comienza a formarse el complejo de ligando mixto puede esquematizarse como:



siendo la constante de formación de dicho complejo mixto:

$$K_{\text{MLA}}^{\text{ML,A}} = \frac{[\text{MLA}^{2-}]}{[\text{ML}^-][\text{A}^-]}$$

Como puede apreciarse en la tabla XLIII las constantes de formación de los distintos complejos mixtos estudiados son muy parecidas unas a otras, ya que las constantes de disociación sucesivas de los diferentes aminoácidos son asimismo muy poco diferentes. Puede concluirse que la constante de estabilidad de estos complejos mixtos está determinada principalmente por los grupos amino y carboxilo del aminoácido, no teniendo el resto de la molécula de dicho aminoácido más que una pequeña

influencia.

Si se consideran los aminoácidos que se comportan como complejantes bidentados, cuando se forma el complejo mixto con el nitrilotriacetato metálico se facilita la hexacoordinación del metal. Como es lógico, la constante de estabilidad global del complejo mixto ($K_{MLA}^{M,L,A}$) es igual al producto de $K_{ML}^{M,L}$.

$$K_{MLA}^{M,L,A} = K_{ML}^{M,L} \cdot K_{LA}^{M,L,A}$$

Del mismo modo a como ya se comentó para el caso de los complejos CuANTOH (apartado III.3.4.4.), J. ISRAELI y col. (217) han calculado, a partir de medidas de constantes de formación del complejo Cu(II)-ANT-Ciclotoleucina a diferentes temperaturas, el ΔS° de la reacción de formación del complejo mixto, obteniendo un valor negativo, ya que en este caso, debido al efecto JAHN-TELLER, en el complejo mixto, dos grupos carboxílicos axiales provenientes del nitrilotriacetato se alejan y son solvatados simultáneamente.

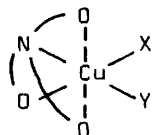
En 1955, JØRGENSEN propuso (241) que la relación $\frac{\nu_{Cu}}{\nu_{Ni}}$, entre la banda de absorción principal de un complejo de cobre (II) y la primera banda del correspondiente complejo paramagnético de níquel (II), es una medida cualitativa del grado de distorsión tetragonal del complejo de cobre. Esta relación es aproximadamente 1 en complejos de simetría cúbica, aumentando a aproximadamente 1,8 para una distorsión tetragonal extrema. D. HOPGOOD y R. J. ANGELICI (216) midieron los espectros de absorción de series de complejos de $MANT^-$ donde $M = Cu, Ni$, con varios ligandos con el fin de estimar la estereoquímica de los complejos de $CuANT^-$ con aminoácidos y ésteres. Aquí consideraremos solamente los datos obtenidos cuando se emplean la Valina y la β -Alanina como ligandos secundarios. Estos autores vieron que:

L	CuANTL ^a		NiANTL ^b		$\nu_{\text{Cu}}/\nu_{\text{Ni}}$
	$\lambda_{\text{max.}}$ nm	$\epsilon_{\text{max.}}$ $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\lambda_{\text{max.}}$ nm	$\epsilon_{\text{max.}}$ $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	
Valina	680	36	1025	9,8	1,51
β -Alanina	723	48	1015	15,0	1,40

a) Banda Principal.

b) Primera transición ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \longrightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$.

Los datos obtenidos por estos autores muestran que -- grandes distorsiones tetragonales ($\nu_{\text{Cu}}/\nu_{\text{Ni}}$ 1,5) ocurren sólo en complejos de CuANT⁻ con ligandos quelatantes tales como -- aminoácidos, Histidina y sus ésteres, y etilendiamina. Esto sugiere que estos ligandos quelatantes se coordinan en el plano -- con otros dos átomos donadores fuertemente enlazados:



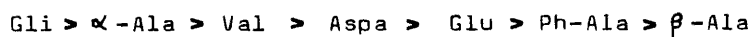
Los sistemas de anillos de seis miembros exhiben un -- menor grado de distorsión tetragonal en comparación con los sistemas análogos de cinco miembros, por ejemplo, β -Ala < Val. Esto es debido probablemente a la menor estabilidad de un anillo de seis eslabones cuando se le compara con un anillo de cinco.

La basicidad del grupo amino de la β -Alanina y su éster es considerablemente mayor que la de los α -aminoácidos y -- sus ésteres, lo cual se refleja en la constante de formación de los complejos que forman ambos tipos de aminoácidos con el ----

K_{CuANT}^- , y así, por ejemplo $K_{CuANTVal}^{CuANT,Val}$ es mayor que $K_{CuANT\beta-Ala}^{CuANT,\beta-Ala}$ en un factor de 5, mientras que $K_{CuANTEt\beta-Al}^{CuANT,Et\beta-Al}$ es mayor que $K_{CuANT\beta-Ala}^{CuANT,\beta-Ala}$ en un factor de 6, donde $Et\beta-Al$ es el éster etil- β -alaninato y $EtVal$ es el etilvalinato. Una estimación aproximada de las estabilidades relativas de los anillos de cinco y --- seis eslabones para los respectivos aminoácidos puede llevarse a cabo utilizando el parámetro, $\log K_{CuANT,Aminoácido}^{CuANT,Aminoácido} - \log K_{CuANT,Ester}^{CuANT,Ester}$, donde el ácido está quelatado y el éster no.

Por otro lado ocurre que la constante $K_{CuANT,Gli}^{CuANT,Gli}$ (10^{5,60}) es significativamente menor que $K_{Cu(Gli)_2}^{CuGli,Gli}$ (10^{7,05}). El bajo valor de $K_{CuANTGli}^{CuANT,Gli}$ es probablemente debido a la débil coordinación con la sexta posición de coordinación del Cu(II) - (216).

Finalmente diremos que en nuestras condiciones experimentales hemos obtenido una secuencia de estabilidades para los diferentes complejos mixtos con CuANT según:



Pasando a los complejos Cu(II)-AIDA-Aminoácidos, vamos a comparar en primer lugar nuestros resultados con los encontrados en la bibliografía. Hemos obtenido un valor de $\log K_{CuAIDA,Gli}^{CuAIDA,Gli}$, a 25°C y fuerza iónica 0,1M con KNO₃, de 5,96, mientras que G.SHARMA y J.P.TANDON obtuvieron potenciométricamente con un electrodo de vidrio un valor, en las mismas condiciones experimentales que las utilizadas por nosotros, de 5,87 (242).

Como puede apreciarse ambos valores están suficientemente próximos como para demostrar la viabilidad del método. No hemos podido encontrar en la bibliografía ningún valor de ---

$K_{\text{CuAIDA,Glu}}$ y, en consecuencia, no ha sido posible establecer una comparación con el valor obtenido en este trabajo por el método de RINGBOM-HARJU.

Como ya comentamos anteriormente, en estos complejos tienen mucha mayor influencia las reacciones colaterales entre el catión metálico y los distintos aminoácidos, sobre todo la reacción de formación del complejo $\text{Cu}(\text{Aminoácido})_2$, debido, como es natural, al menor poder quelatante del AIDA con respecto al ANT y, por consiguiente, a la estabilidad más baja de sus complejos con el catión metálico considerado. Este hecho aparece claramente en los valores que se obtienen para el término $-\log \left(\frac{[\text{CuAIDA}']}{[\text{AIDA}']} \right)$ cuando se estudia el complejo $\text{Cu(II)-AIDA-Glicocola}$ (tabla XXXIX), y, si bien está demostrado que el complejo mixto 1:1:1 resultante es más estable que los complejos binarios 1:2 que pudieran formarse, no conviene para estos casos utilizar un exceso muy grande de ligando secundario, con el fin de no aumentar la importancia del coeficiente $\alpha_{\text{Cu(OH,Aminoácido)'}}$, el cual influye directamente en las correcciones matemáticas a realizar, sobre todo a valores altos de pH (o lo que es lo mismo cuando existe una mayor concentración de aminoácido libre).

Los valores de $\log \left(\frac{[\text{CuAIDA}']}{[\text{AIDA}']} \right)$ se han calculado teniendo en cuenta, y sin tenerla, la influencia de la posible formación de los complejos Cu(AIDA)_2 en dicho término, para lo cual se tomó la constante $K_{\text{Cu,2AIDA}}^{\text{Cu(AIDA)}_2}$ de la bibliografía (16,2) y se utilizaron las ecuaciones:

$$[\text{CuAIDA}'] = \frac{V_i}{V_t} C_{\text{Cu}} - [\text{Cu}'] - [\text{CuAIDA}_2']$$

$$[AIDA'] = -\frac{V_i}{V_t} (C_{AIDA} - C_{Cu}) + [Cu'] - [CuAIDA_2']$$

Se ha comprobado que, en las condiciones de experimentación empleadas en nuestro estudio, y con las relaciones de concentraciones iniciales de cada una de las especies en disolución que están detalladas en cada complejo en particular, la influencia del quelato 1:2 es despreciable para todos los puntos de la serie de medidas correspondiente al complejo CuAIDAGlu y, por tanto:

$$\log \left(\frac{[CuAIDA']}{[AIDA']} \right) = \log \left(\frac{-\frac{V_i}{V_t} C_{Cu} - [Cu']}{-\frac{V_i}{V_t} (C_{AIDA} - C_{Cu}) + [Cu']} \right)$$

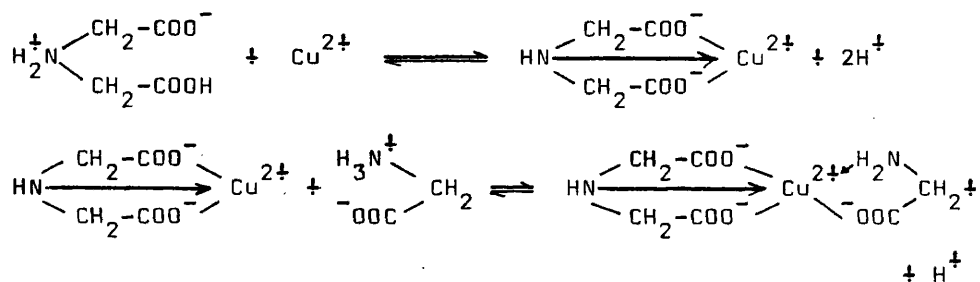
En el caso del complejo Cu(II)-AIDA-Glicocola se ha visto que la influencia del complejo $Cu(AIDA)_2$ es despreciable desde pH = 3,92 hasta pH = 6,93 (tabla XXXIX), mientras que, a partir de pH = 7,30, el $\log ([CuAIDA']/[AIDA'])$ teniendo en cuenta $[CuAIDA_2']$ es menor en 0,01 que sin tenerla en cuenta. Los valores que aparecen en la tabla XXXIX son los calculados considerando la posible formación del quelato $Cu(AIDA)_2$, pero como puede apreciarse, dicha influencia tiene una importancia insignificante.

Ya que el AIDA y la Glicocola sólo pueden ocupar cinco posiciones de coordinación sobre el ion metálico, puede postularse que la sexta posición de coordinación está ocupada por una molécula de agua, mientras que en el caso del ácido glutámico como ligando secundario es posible que las seis posiciones de coordinación estén ocupadas por los dos ligandos.

Una evidencia cualitativa de la formación de los com-

plejos mixtos de este tipo es que se produce un cambio de color del azul verdoso del complejo binario 1:1 Cu(II)-AIDA al azul - en presencia del ligando secundario cuando se aumenta el pH.

La secuencia de reacciones para el complejo Cu(II)---AIDA-Glicocola puede esquematizarse como sigue:



G.SHARMA y J.P.TANDON (242) han comparado los resultados obtenidos cuando se añade un ligando bidentado neutro, fenólico o aniónico a un complejo binario M(II)-AIDA. Estos autores han concluido que la adición de un ligando bidentado neutro, -- tal como 1,2-propilendiamina, proporciona una constante de formación mayor para el complejo mixto 1:1:1 formado, que cuando - se añade un ligando bidentado aniónico (glicocola) o tridentado (ácido glutámico). Según los autores mencionados esto puede ser debido a una repulsión culombiana entre los ligandos cuando se trata de ligandos aniónicos. Por otra parte, la presencia de un sistema con un anillo aromático en un ligando secundario aniónico, por ejemplo, ácido salicílico o Tirón, aumenta la constante de formación del complejo mixto formado.

Para finalizar diremos que los complejos de ligando - mixto con ANT como ligando principal y Glicocola o Acido Glutámico como ligando secundario son menos estables (tabla XLIII) - que los sistemas con AIDA, lo cual puede ser debido a factores

estéricos.

III.4.- Determinación de constantes de estabilidad de complejos de Cadmio (II).

En este capítulo se va a emplear un electrodo gotero de amalgama líquida de cadmio como electrodo indicador de la actividad de los iones Cd^{2+} presentes en disolución. Como ya se indicó en la parte teórica de este trabajo, se poseen referencias sobre la utilización tanto de electrodos metálicos de cadmio como de electrodos de amalgama en el estudio de equilibrios de complejación donde intervienen los iones Cd(II) . Así un electrodo de cadmio fue utilizado por FLENGAS (40) para estudiar el sistema $\text{Cd}^{2+}\text{-CN}^-$, en tanto que LEDEN (41) empleó un electrodo de amalgama de cadmio para el estudio de sistemas $\text{Cd}^{2+}\text{-haluros}$.

Como es conocido, los elementos del grupo II (Zn, Cd, Hg) no adoptan en ningún caso estados de oxidación mayores de II, debido a los valores extremadamente altos de los terceros potenciales de ionización de dichos elementos, encontrándose en la práctica que ni las energías de solvatación ni las reticulares son suficientes como para hacer el estado de oxidación III químicamente estable (175).

El cadmio se asemeja a los elementos de transición en la facilidad con que forma complejos, particularmente con el amoníaco, las aminas y los iones haluro y cianuro. Debe considerarse que la posibilidad de que los complejos de este elemento contengan enlaces $d\pi$ entre el metal y el ligando, es mucho menor, aún en el caso del CN^- , que en los elementos de transición del grupo d. Este hecho está asociado con la estructura electrónica del Cd, y no se conocen carbonilos, nitrosilos, complejos con olefinas etc., análogos a los formados por los elementos de transición. Tampoco existen efectos de estabilización por campo

cristalino. Debido a que el Cd^{2+} posee sus capas d completas, - no es posible esperar que existan efectos de estabilización por campo ligando para este ion. Consecuentemente, la estereoquímica de sus compuestos está determinada únicamente por factores - de tamaño, interacciones electrostáticas y fuerzas de enlaces - covalentes. Así, el efecto de tamaño hace que el ion Cd^{2+} adquiera con bastante facilidad un número de coordinación de seis, si bien, en general, el número de coordinación más frecuente es el cuatro.

Como en los capítulos anteriores, vamos a estudiar -- complejos quelatos con los iones Cd(II) , es decir, utilizaremos aquellos ligandos que, proporcionando sistemas suficientemente reversibles como para poder medir potenciales de equilibrio a - intensidad nula con el electrodo indicador de Cd(Hg) en las condiciones experimentales de cálculo de la constante, posean diversas posiciones de coordinación (es decir, que sean polidentados).

III.4.1.- Fabricación del electrodo de amalgama líquida de cadmio.

El electrodo indicador, formado por una amalgama líquida de cadmio, ha sido preparado en todos los casos por electrodeposición coulombimétrica de Cd sobre un cátodo de mercurio bidistilado, el cual ha sido pesado previamente. El montaje empleado en la electrolisis es el mismo que el detallado en el -- apartado III.1.2.

La electrodeposición fue efectuada en una célula conteniendo $\text{Cd(NO}_3)_2$ 0,1 M, acidulado convenientemente con HNO_3 pa

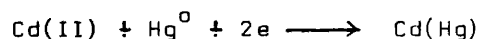
ra evitar cualquier tipo de hidrólisis, y operando a una intensidad de corriente constante de $500 \mu A$.

Se ha recogido de la bibliografía (243) que, a temperatura ambiente, el cadmio se amalgama entre un 20-30% en peso, con lo cual se dispone de un amplísimo margen de concentraciones para efectuar la preparación de la amalgama. La electrolisis se ha prolongado hasta conseguir, en todas las ocasiones, una concentración de Cd en la amalgama de 10^{-2} at-g/l.

III.4.2.- Curvas i-E del electrodo de Cd(Hg) en presencia de iones Cd(II), iones complejos y en presencia de exceso de complejante.

Todas las curvas i-E del presente apartado han sido trazadas utilizando el montaje voltamperométrico clásico de tres electrodos detallado en el apartado III.1.3.

En primer lugar se han trazado las curvas intensidad-potencial de disoluciones, tamponadas todas ellas con $AcOH/AcO^-$ a pH 5,1, formadas por ion $Cd(II)$ de concentraciones crecientes. Como puede apreciarse en la figura 53, se obtiene una onda en reducción correspondiente a la reacción:



la cual aumenta en su altura a medida que se hace mayor la concentración de ion $Cd(II)$, como era de esperar teóricamente, es decir, estamos en presencia de una onda controlada por difusión.

En oxidación aparece, al mismo potencial que la reacción de reducción anterior, una barrera de potencial correspondiente a la oxidación del Cd metálico de la amalgama, es decir:

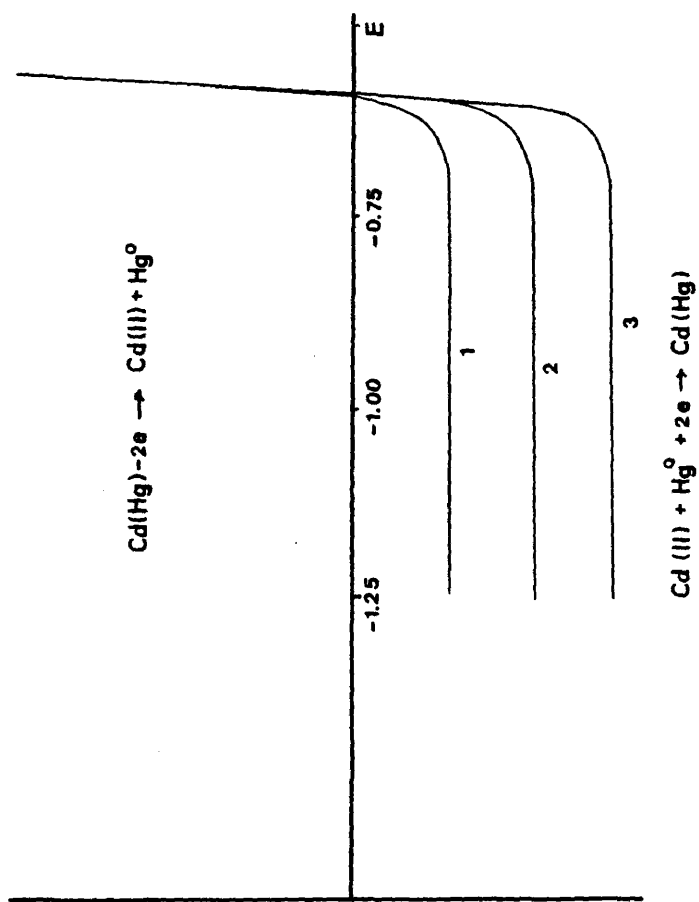
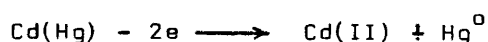


Fig. 53.—Curvas i - E sobre un electrodo de gota colgante de Cd(Hg) a $\text{pH}=5,1$ (AcOH/AcO^-), $S=20\mu\text{A}$, $v=20\text{mV/s}$, $E_b=-1,25\text{ V}$ de:
 (1) $\text{Cd(II)} 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$; (2) $\text{Cd(II)} 4 \cdot 10^{-3}\text{M}$; (3) $\text{Cd(II)} 6 \cdot 10^{-3}\text{M}$.



Se obtiene por consiguiente un sistema óxido-reductor Cd(Hg)/Cd(II) reversible y que, por tanto, proporciona potenciales de equilibrio a intensidad cero, lo cual permite llevar a cabo el calibrado del electrodo gotero de Cd(Hg) según la ecuación de NERNST.

Como en todos los capítulos que se han desarrollado en el presente trabajo, hemos analizado la posibilidad de estudiar complejos del tipo Cd(II)-complexonas (agentes quelatantes polidentados) por el método de RINGBOM-HARJU, utilizando el electrodo de amalgama fabricado por nosotros. En la figura 54, se representa un estudio de curvas i-E para el sistema Cd(II)-AEDT en disoluciones previamente desoxigenadas y tamponadas a pH = 5,1 con AcOH/AcO⁻. La curva (1) es la de una solución de Cd(II) de concentración 4.10⁻³M cuya naturaleza es idéntica a las expuestas en la figura 53. La curva (2) es la curva i-E de una disolución que contiene Cd(II) 4.10⁻³M + AEDT 2.10⁻³M, por lo que, en definitiva, se tiene una disolución equimolecular de complexonato de cadmio y de Cd(II) sin complejar (no se consideran aquí los débiles complejos del cadmio (II) con los iones acetato, si bien, quedan implícitos en la notación Cd(II)). Aunque en teoría debían de aparecer dos ondas, correspondientes a la reducción del complexonato formado y a la de los iones Cd(II) libres, se aprecia que sólo aparece una onda, cuya altura es la mitad de la de la curva (1), y por tanto atribuible a la reducción de los iones Cd(II) libres para formar la amalgama, no apareciendo la onda correspondiente a la reducción del complexonato de cadmio. Se dispone de referencias bibliográficas -

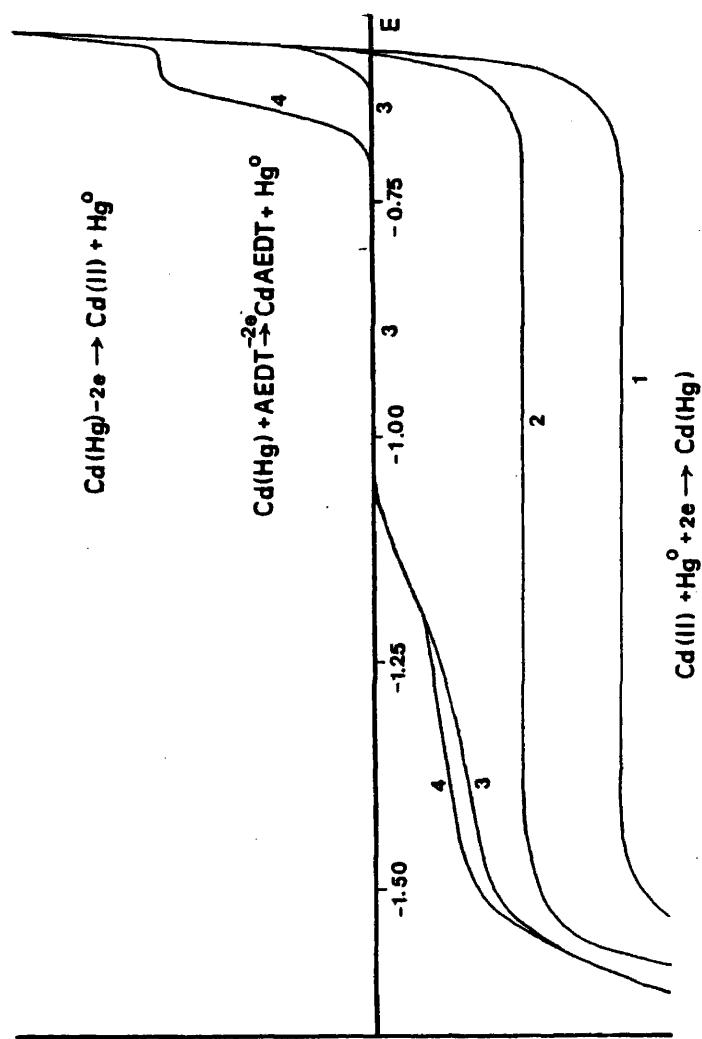


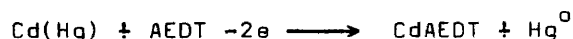
Fig. 54.—Curvas i-E sobre un electrodo de gota colgante de Cd(Hg) a $\text{pH}=5,1$ (AcOH/AcO^-), $S=20\mu\text{A}$, $v=20\text{mV/s}$, $E_b=-1,25\text{V}$, de:
 (1) $\text{Cd(II)} 4.10^{-3}\text{M}$; (2) $\text{Cd(II)} 2.10^{-3}\text{M} + \text{CdAEDT} 2.10^{-3}\text{M}$; (3) $\text{CdAEDT} 4.10^{-3}\text{M}$; (4) $\text{CdAEDT} 4.10^{-3}\text{M} + \text{AEDT} 4.10^{-3}\text{M}$.

(194) sobre la evidencia de la existencia de fenómenos de tipo cinético en la reducción del complejo Cd(II)-AEDT en medio poco ácido, pudiendo ser ésta la causa de la ausencia de la onda ya comentada.

Debido a la naturaleza del presente trabajo no hemos estudiado con mayor profundidad el motivo de la no electroactividad observada en este medio de trabajo del complejo Cd(II)---AEDT.

La curva (3)¹ es el voltamperograma de una disolución que contiene únicamente complexonato de cadmio en concentración $4 \cdot 10^{-3}$ M. Como puede verse la onda en reducción ha desaparecido, no observándose ninguna onda de difusión que pueda corresponder a la reducción de dicho complexonato.

Si se traza la curva i-E de una disolución que contiene CdAEDT $4 \cdot 10^{-3}$ M y además un exceso de AEDT $4 \cdot 10^{-3}$ M, es decir donde existe el doble de concentración de ligando con respecto al catión (condiciones experimentales de trabajo para el cálculo de la constante de formación del complejo 1:1), se obtiene la curva (4). En ella puede apreciarse que no aparece ninguna onda en reducción, mientras que en oxidación aparece una pequeña onda correspondiente a la reacción:



Como se deduce del hábito de la curva, el potencial a intensidad nula en estas condiciones no es un potencial de equilibrio y, por tanto, no puede estudiarse este sistema por el método potenciométrico de RINGBOM-HARJU.

Estudios similares al anterior se han llevado a cabo utilizando el AHEDT y el ANT como ligandos complejantes.

En la figura 55 están representadas las curvas i-E -- del sistema Cd(II)-AHEDT. En ella se ve como en esta ocasión si que aparece en reducción una onda que corresponde a la reacción:



(si bien esto no quiere decir que ahora no existan fenómenos -- más o menos acusados de tipo cinético, extremo éste que no ha -- sido estudiado por no corresponder al objetivo general del tra-- bajo). La curva i-E número (4) es la trazada en una disolución que contiene al catión metálico y al ligando en una relación de concentraciones molares adecuada para efectuar un estudio poten-- ciométrico por el método de RINGBOM-HARJU del complejo 1:1 --- CdAHEDT. De su hábito puede deducirse que el sistema formado no es lo suficientemente rápido como para que se obtengan potencia-- les de equilibrio a intensidad nula en dichas condiciones expe-- rimentales, por lo que este sistema tampoco puede ser estudiado por el método empleado por nosotros.

Un caso análogo al anterior es el del sistema Cd(II)- --ANT cuyas curvas intensidad-potencial están representadas en -- la figura 56. En esta ocasión sólo se han trazado las curvas co-- rrespondientes a una disolución de Cd(II) 4.10^{-3}M y a una conte-- niendo complejo CdANT 4.10^{-3}M y ANT en exceso 4.10^{-3}M , observán-- dose que la reducción del complejo para dar la amalgama, y la -- oxidación de ésta en presencia del exceso de ligando para for-- mar el complejo no se efectúan al mismo potencial, es decir, el sistema es lento y los potenciales a intensidad de corriente nu-- la no son de equilibrio, por lo que este sistema es asimismo de -- sestimado.

Por último se ha estudiado el ácido iminodiacético --

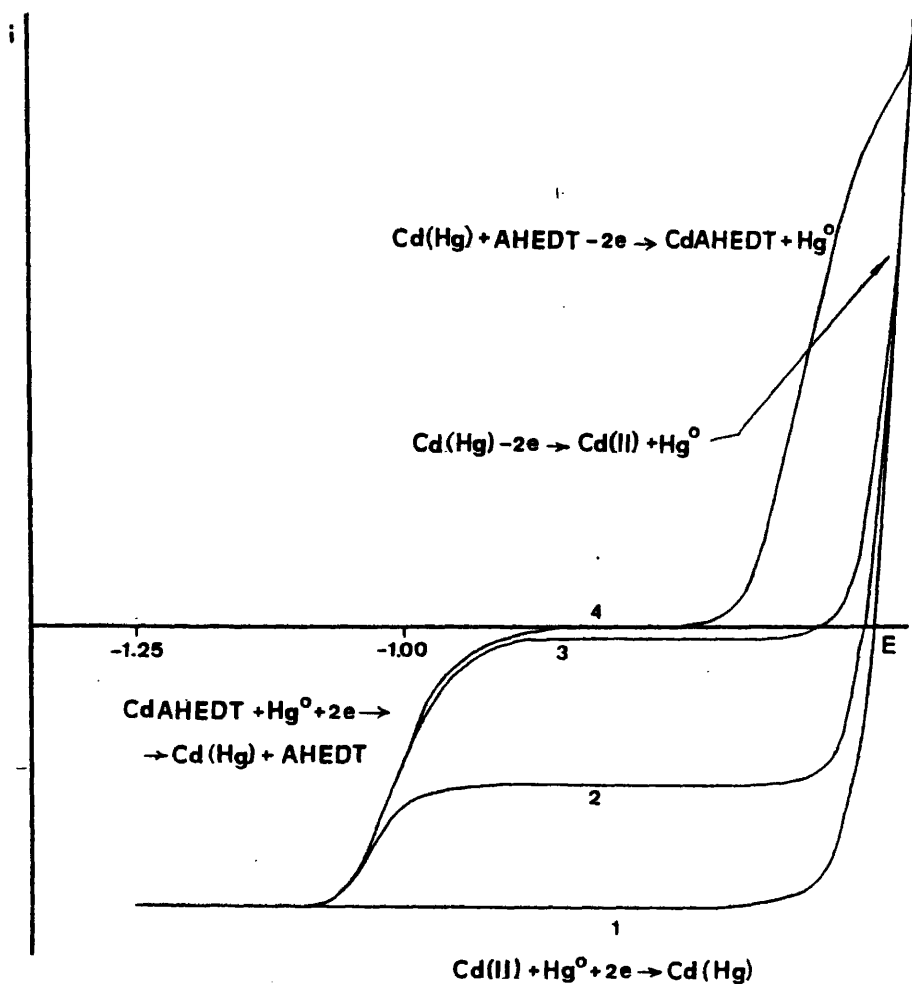


Fig. 55.—Curvas i - E sobre un electrodo de gota colgante de Cd(Hg) a $\text{pH}=5,1$ (AcOH/AcO), $S=20\mu\text{A}$, $v=20\text{mV/s}$, $E_b=-1,25\text{V}$ de:
 (1) $\text{Cd(II)} 6.10^{-3}\text{M}$; (2) $\text{Cd(II)} 3.10^{-3}\text{M} + \text{CdAHEDT} 3.10^{-3}\text{M}$; (3) $--$ $\text{CdAHEDT } 6.10^{-3}\text{M}$; (4) $\text{CdAHEDT } 6.10^{-3}\text{M} + \text{AHEDT } 6.10^{-3}\text{M}$.

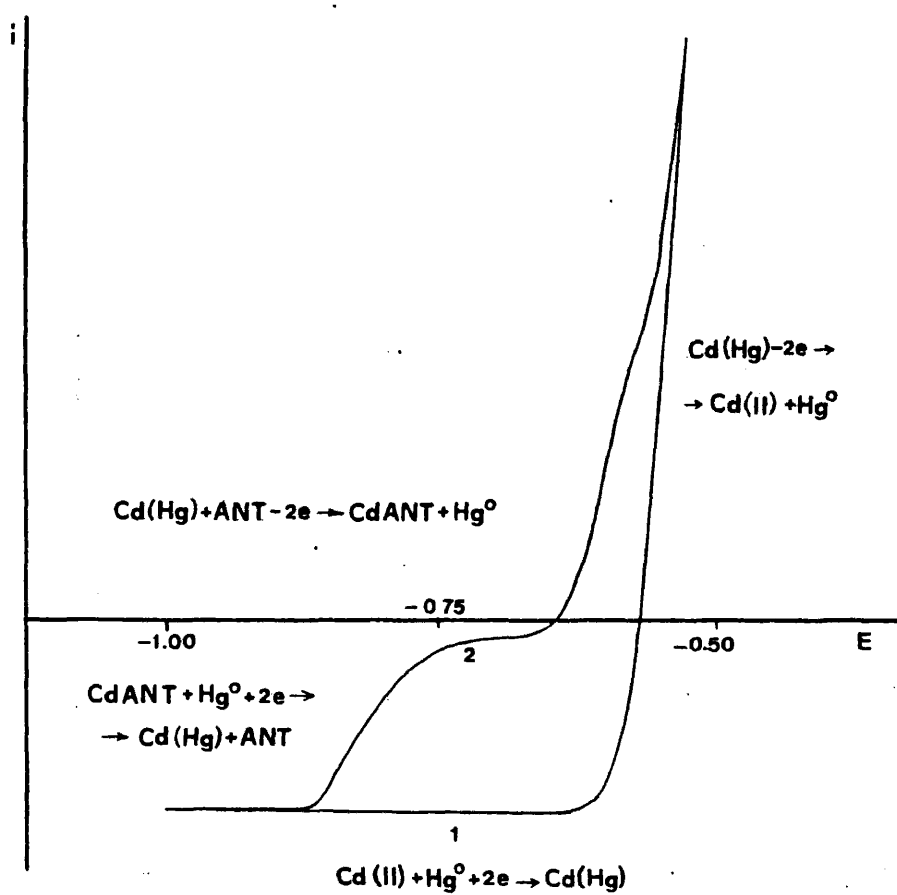


Fig.56.—Curvas i - E sobre un electrodo de gota colgante de Cd(Hg) a $\text{pH}=5,1$ (AcOH/AcO^-), $S=20\mu\text{A}$, $v=20\text{mV/s}$, $E_b=-1,0\text{V}$, de:
 (1) $\text{Cd(II)} 4 \cdot 10^{-3}\text{M}$; (2) $\text{CdANT } 4 \cdot 10^{-3}\text{M} + \text{ANT } 4 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

como reactivo complejante. Por las referencias bibliográficas - existentes acerca de la estabilidad de sus complejos con Cd(II) se sabía el valor poco elevado de la constante de formación del complejo de estequiometría 1:1, lo cual, acrecentado además por la disminución de la constante condicional debida a la reacción del AIDA con los protones, suponía un ligerísimo despla-
 zamiento de las curvas i-E de reducción del Cd(II) por la existen-
 cia del ligando en una concentración doble a la del catión. Por este motivo, en esta ocasión hemos trazado las distintas curvas a un pH = 6,5 ajustándolo con KOH diluida, con el fin de que la constante condicional de formación del complejo tenga un valor lo suficientemente alto como para hacer apreciable el despla-
 zamiento de las curvas.

A ese pH no se ha observado ninguna precipitación de sales básicas de cadmio (II) en las condiciones experimentales empleadas, por lo que ha podido trazarse la curva i-E de una di-
 solución donde sólo existían iones Cd^{2+} de concentración $4 \cdot 10^{-3}$ M (curva 1 de la figura 57), observándose, como era de esperar, la aparición de una onda de reducción de los iones Cd^{2+} para --
 formar Cd(Hg). No se han trazado curvas intermedias de disolu-
 ciones donde coexistieran iones Cd^{2+} con complejo Cd(II)-AIDA, pues debido a la pequeña estabilidad de ese complejo la diferen-
 ciación entre las dos ondas de reducción de ambas especies ape-
 nas sería apreciable. La curva (2) es el voltamperograma de una
 disolución ajustada con KOH a pH = 6,5 que contiene Cd(II) ---
 $4 \cdot 10^{-3}$ M y AIDA $8 \cdot 10^{-3}$ M, es decir, el doble, por lo que la onda
 que aparece en reducción, suponiendo que se ha formado el com-
 plejo CdAIDA aunque la formación no sea totalmente cuantitativa,
 debe atribuirse a la reducción del complejo CdAIDA para formar
 la amalgama. De cualquier modo, lo importante y significativo -

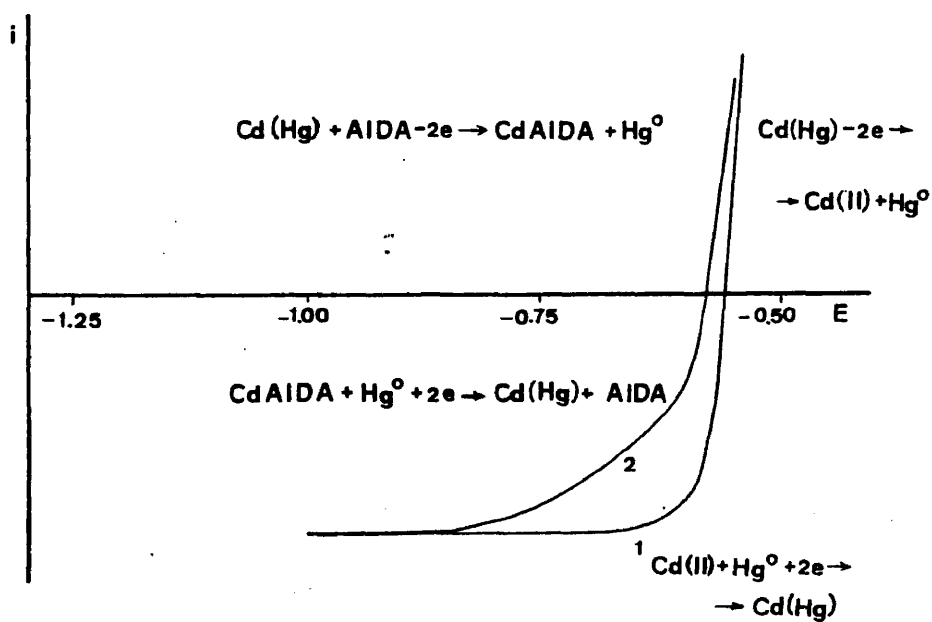
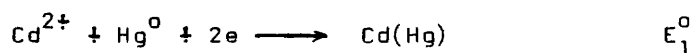


Fig.57.--Curvas i - E sobre un electrodo de gota colgante de Cd(Hg) a $\text{pH}=6,5$, $S=20 \text{ A}$, $v=20 \text{ mV/s}$, $E_b=-1,00 \text{ V}$ de: --
 (1) $\text{Cd(II)} \ 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; (2) $\text{CdAIDA} \ 4 \cdot 10^{-3} \text{ M} + \text{AIDA} \ 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

es que en las condiciones de concentraciones relativas que se utilizan para proceder al cálculo de la constante de estabilidad del complejo 1:1, Cd(II)-AIDA, el potencial que adopta el electrodo de gotas de Cd(Hg) a intensidad cero es un potencial de equilibrio, y por consiguiente es perfectamente posible emplear este ligando como reactivo para estudiar reacciones de complejación con los iones cadmio por potenciometría aplicando el método desarrollado por A.RINGBOM y L.HARJU.

III.4.3.- Calibrado del electrodo de amalgama de cadmio.

La reacción electroquímica que se va a considerar en este apartado es:



y, por consiguiente, aplicando la ley de NERNST a esta reacción a una fuerza iónica y temperatura constante tendremos que:

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \log \left(\frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cd(Hg)}]} \right)$$

Para determinar los parámetros de la ecuación de NERNST correspondientes al par óxido-reductor $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd(Hg)}$ (E_1^0 para una concentración de cadmio en la amalgama constante y $-\frac{RT}{nF} = -\frac{0,059}{2}$) se han medido los potenciales (a intensidad de corriente nula) de soluciones conteniendo nitrato de cadmio, a un pH tal que el potencial de unión líquida resulta completamente despreciable y, naturalmente, a un pH capaz de evitar cualquier reacción de hidrólisis de los iones cadmio (normalmente los valores de pH de todas las disoluciones estaban com-

prendidas entre 3 y 4). La concentración de iones Cd^{2+} variaba en tales disoluciones desde 10^{-2}M a 10^{-4}M , habiéndose mantenido, para todas las medidas de potencial, la fuerza iónica constante a 0,1 M con KNO_3 y la temperatura a 25°C . Representando una gráfica de $E(\text{mV})$ frente a pCd se obtiene la recta de calibrado que se representa en la figura 58. La ordenada en el origen de esta recta $E = f(\text{pCd})$ proporciona el valor del potencial normal - condicional (para una concentración de cadmio metálico en la -- amalgama de 10^{-2}mol.l^{-1}) E_1^0 , y la pendiente el de $-\frac{RT}{nF}$. Dichos valores son:

$$E_1^0 = -476 \text{ mV} \quad ; \quad -\frac{RT}{nF} = 29,5 \text{ mV}$$

de donde la relación entre los potenciales medidos en las series de valores tomados con las disoluciones a estudiar y la actividad de los iones cadmio libres en solución resulta ser:

$$\text{pCd} = \frac{-476 - E(\text{mV})}{29,5}$$

Como ya comentamos en el caso del calibrado del electrodo de amalgama de cobre, con el fin de obtener la mayor precisión posible en las medidas de pCd , cada electrodo que se prepara por electrodeposición es calibrado por separado siguiendo el procedimiento experimental explicado anteriormente, observándose ligerísimas variaciones (del orden de 2 a 5 mV) en los distintos valores de E_1^0 conseguidos para cada electrodo en particular, sin duda debidas a pequeñas diferencias en el proceso de preparación de cada uno de ellos. Este problema es fácil de resolver sin más que aplicando la relación experimental entre pCd

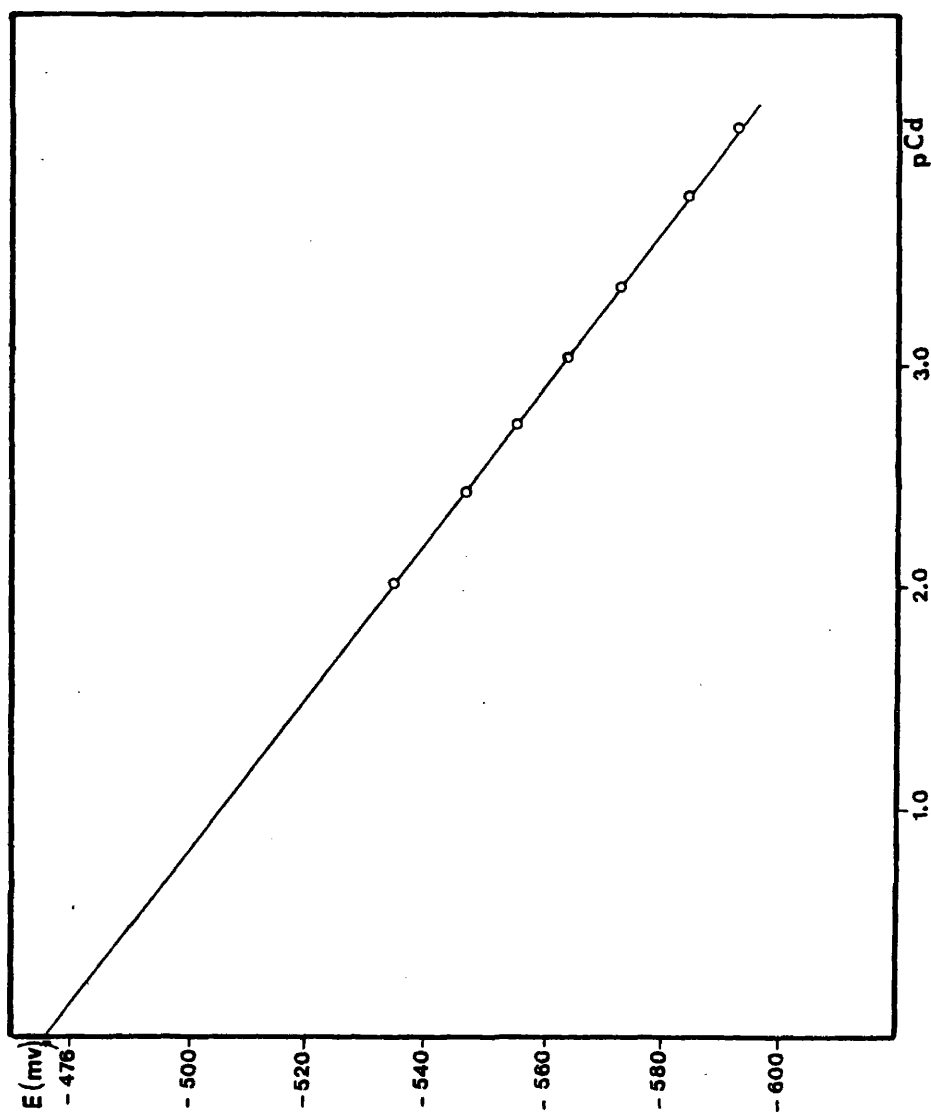


Fig.58.-Calibrado del electrodo de amalgama líquida de cadmio.

y E obtenida para cada electrodo, o bien refiriendo los distintos calibrados a uno tomado como referencia, mediante la suma, a todos los potenciales medidos con cada electrodo en particular, de la diferencia entre el E_1^0 que se toma como referencia y el E_1^0 que se obtiene con dicho electrodo particular. Como es lógico el E_1^0 de referencia es el valor medio de los obtenidos con todos los electrodos de $Cd(Hg)$ que se han utilizado.

Si bien en esta ocasión las medidas del potencial de este electrodo en disoluciones conteniendo iones Cd^{2+} libres permanecen constantes y estables durante varios minutos, hemos adoptado como una regla válida para todas las ocasiones, que la lectura que se lleva a cabo del potencial se realice siempre en los primeros instantes de la vida de cada gota de amalgama, con lo cual está asegurada la perfecta reproducibilidad de todas las medidas, tanto en ausencia como en presencia de complejante, y a cualquier valor de pH al que se trabaje.

III.4.4.- Determinación de constantes de formación de complejos binarios de $Cd(II)$ con diversos ligandos polidentados.

En este apartado se estudian los complejos binarios del $Cd(II)$ con los ligandos que posteriormente se utilicen en el estudio de los complejos de ligando mixto. Como en estos únicamente se tratarán aquéllos que tengan una estequiometría del complejo principal $Cd(II)$ -AIDA, 1:1, sólo se va a calcular la constante de formación de este complejo. Por otra parte, y debido a los pocos datos bibliográficos de que se dispone relativos a las constantes de estabilidad de los complejos estudiados, se han calculado, también, en el presente apartado, las constantes de formación de los complejos de estequiometría 1:1

y 1:2 de Cd(II) con distintos aminoácidos, los cuales se utilizarán posteriormente en los complejos mixtos, en las mismas condiciones de temperatura y fuerza iónica que más tarde se aplicarán en el estudio de dichos complejos mixtos.

La reacción entre el Cd(II) con los iones hidroxilo - ha sido tomada en cuenta mediante la introducción del correspondiente coeficiente $\alpha_{\text{Cd(OH)}}$. Los valores de las constantes de hidrólisis que se han empleado son (153):

$$\log \beta_1 = 4,3; \log \beta_2 = 7,7; \log \beta_3 = 10,3; \log \beta_4 = 12,0$$

por lo que transformándolas en constantes del tipo $K_{\text{Cd(OH)}_j}^{\text{Cd, -jH}}$ tendremos finalmente:

$$\alpha_{\text{Cd(OH)}} = 1 + 10^{-9,7} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{-20,3} [\text{H}^+]^{-2} + 10^{-31,7} [\text{H}^+]^{-3} + 10^{-44,0} [\text{H}^+]^{-4}$$

Los valores dados anteriormente están obtenidos a 25°C y fuerza iónica 3M. Si bien ocurre que hasta $\text{pH} = 9$ el coeficiente $\alpha_{\text{Cd(OH)}}$ no adquiere un valor significativo, y los errores que pueden derivarse del empleo de esos valores no corregidos están perfectamente dentro de la precisión con que puede llevarse a cabo el cálculo de las constantes de los complejos estudiados, con el fin de cometer el mínimo error en los cálculos de los valores tomados a pH superiores a 9,0 hemos corregido las constantes de hidrólisis tomadas a fuerza iónica 3M utilizando el diagrama de conversión aproximada de constantes - establecido por A. RINGBOM (153). Este diagrama tan sólo puede emplearse hasta fuerza iónica 0,5, por lo cual adoptaremos la -

suposición de que las correcciones de actividad no cambian apreciablemente entre $\mu = 0,5$ M y $\mu = 3$ M, por lo que utilizaremos -- las constantes dadas a $\mu = 3$ M como si hubiesen sido calculadas a $\mu = 0,5$ M. En tales condiciones tendremos que la constante aparente correspondiente a la formación de CdOH^+ es:

$$\frac{[\text{CdOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Cd}^{2+}]} = 10^{-9,7} \quad (\text{a } \mu = 3\text{M} \approx \mu = 0,5\text{M})$$

este valor corregido para fuerza iónica 0,1M es:

$$\frac{10^{-9,7} \cdot 10^{-0,10}}{10^{-0,20}} = 10^{-9,6}$$

La constante de formación del complejo $\text{Cd}(\text{OH})_2$ es a $\mu = 3\text{M}$ (aproximadamente igual a fuerza iónica 0,5M):

$$\frac{[\text{Cd}(\text{OH})_2][\text{H}^+]^2}{[\text{Cd}^{2+}]} = 10^{-20,3}$$

y, considerando las correcciones dadas por el diagrama, tendremos que a $\mu = 0,1\text{M}$, se convierte en:

$$\frac{10^{-20,3}}{10^{-0,20}} = 10^{-20,1}$$

El complejo $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ tiene una constante de estabilidad a $\mu = 3\text{M}$ ($\approx \mu = 0,5\text{M}$):

$$\frac{[\text{Cd}(\text{OH})_3^-][\text{H}^+]^3}{[\text{Cd}^{2+}]} = 10^{-31,7}$$

A fuerza iónica 0,1M este valor queda como:

$$\frac{10^{-31,7} \cdot 10^{-0,10}}{10^{-0,20}} = 10^{-31,6}$$

El complejo $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ tiene como constante de forma---
ción:

$$\frac{[\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}][\text{H}^+]^4}{[\text{Cd}^{2+}]} = 10^{-44,0} \quad (a_{\mu=3\text{M}} \approx a_{\mu=0,5\text{M}})$$

luego a $\mu=0,1\text{M}$:

$$\frac{10^{-44,0} \cdot 10^{-0,20}}{10^{-0,20}} = 10^{-44,0}$$

por lo que finalmente vamos a emplear como coeficiente $\alpha_{\text{Cd}(\text{OH})}$
a 25°C y fuerza iónica 0,1M la siguiente expresión:

$$\alpha_{\text{Cd}(\text{OH})} = 1 + 10^{-9,6} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{-20,1} [\text{H}^+]^{-2} + 10^{-31,6} [\text{H}^+]^{-3} + \\ + 10^{-44,0} [\text{H}^+]^{-4}$$

Es necesario resaltar que se han considerado las cons-
tantes $K_{\text{Cd}(\text{OH})_i}^{\text{Cd}^{2+}, \text{OH}^-}$ como constantes combinadas, y por tanto se
ha efectuado la conversión de estas constantes a las del tipo
 $K_{\text{Cd}(\text{OH})_i}^{\text{Cd}^{2+}, -i\text{H}^+}$ basándose en la ecuación $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14,0}$.
Si las constantes tomadas de la bibliografía no fueran combina-
das y sí de concentración, la conversión realizada sería erró-
nea, si bien estos errores son pequeños (por regla general no -
afectan a un valor de pH en más de alrededor de 0,1 unidades),
y completamente admisibles dentro de la precisión con que se --
efectúan las determinaciones.

En el apartado de discusión de resultados se ilustra-

rá con el ejemplo de un complejo determinado, la influencia del coeficiente $\alpha_{\text{Cd(OH)}}$, calculado a partir de los valores de las constantes de hidrólisis corregidas y sin corregir, en el valor de la constante de estabilidad del complejo estudiado.

III.4.4.1.- Complejo 1:1 Cd(II)-Acido iminodiacético (AIDA).

Los valores de los cologarismos de las constantes de disociación sucesivas del AIDA son, a 25°C y fuerza iónica 0,1M (medio KNO_3) (207,208):

2,58; 9,33

y por consiguiente los valores del coeficiente $\alpha_{\text{AIDA(H)}}$ se han calculado, en esas condiciones experimentales, a partir de la expresión:

$$\alpha_{\text{AIDA(H)}} = 1 + 10^{9,33} [\text{H}^+] + 10^{11,91} [\text{H}^+]^2$$

Como va a estudiarse un complejo de estequiometría 1:1, se han escogido unas concentraciones molares iniciales de tal modo que:

$$\frac{C_{\text{Cd}}}{C_{\text{AIDA}}} = \frac{1}{2}$$

con lo cual la influencia del quelato biligando sobre la constante del complejo 1:1 puede considerarse despreciable (ver apartado de discusión de resultados). Así, valorando con KOH, de concentración adecuada, una disolución que contiene $C_{\text{Cd}} = 10^{-3}\text{M}$ y $C_{\text{AIDA}} = 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$, y midiendo el potencial que adopta el elec-

trodo indicador de amalgama de cadmio a diferentes valores de pH, se han obtenido los datos que se exponen en la tabla XLIV.

Debido a que en esta ocasión el sumatorio $\Sigma_{1:1} =$
 $= pCd + \log \alpha_{AIDA(H)} + \log \left(\frac{[CdAIDA]'}{[AIDA]'} \right)$ no adopta valores superiores a los que se toman como valores correspondientes al tramo paralelo al eje de abscisas, es decir no existen ramas ascendentes, en toda la zona de pH estudiada, que evidencien la existencia de complejos ácidos o básicos asociados al complejo principal, hemos decidido no hacer ninguna representación gráfica de $\Sigma_{1:1} = f(pH)$, pues sólomente se obtendría una línea recta paralela al eje de abscisas.

El valor de la constante $K_{Cd,AIDA}^{Cd,AIDA}$ se ha obtenido calculando la media aritmética de los valores de $\Sigma_{1:1}$ que se encuentran dentro de la llave en la tabla XLIV, resultando ser de:

$$\log K_{Cd,AIDA}^{Cd,AIDA} = 5,96$$

Cinco determinaciones sucesivas de esta constante han proporcionado los resultados siguientes:

Serie nº	$\log K_{Cd,AIDA}^{Cd,AIDA}$	\bar{x}	σ_{n-1}	s_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot s_m$
1	5,96				
2	5,98				
3	5,95	5,97	0,034	0,015	$5,97 \pm 0,04$
4	6,02				
5	5,93				

con un intervalo de confianza del 95% ($t = 2,776$).

TABLA XLIV

Determinación de la constante de formación del complejo 1:1, Cd(II)-AIDA, a partir de medidas de potencial y de pH - por el método de RINGBOM-HARJU.

(50 ml de solución donde $C_{Cd}=10^{-3}M$, $C_{AIDA}=2 \cdot 10^{-3}M$, $\mu=0,1M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH(ml)	pH	E(mV)	pCd	$\log \alpha_{AIDA(H)}$	$\log \left(\frac{[CdAIDA]'}{[AIDA]'} \right)$	$\Sigma_{1:1}$
1,56	5,42	-567	3,08	3,91	-1,12	5,87
1,68	5,70	-569	3,15	3,63	-0,81	5,97
1,84	5,96	-571	3,22	3,37	-0,64	5,95
2,04	6,29	-575	3,36	3,04	-0,43	5,97
2,20	6,50	-578	3,46	2,83	-0,33	5,96
2,36	6,75	-582,5	3,61	2,58	-0,23	5,96
2,50	6,96	-587	3,76	2,37	-0,16	5,97
2,66	7,19	-592	3,93	2,14	-0,11	5,96
2,80	7,42	-597,5	4,12	1,92	-0,07	5,97
2,96	7,67	-603,5	4,32	1,67	-0,04	5,95
3,10	7,91	-609,5	4,53	1,44	-0,03	5,94
3,24	8,16	-616	4,75	1,20	-0,02	5,93
3,36	8,42	-622	4,95	0,96	-0,01	5,90
3,46	8,59	-626	5,08	0,81	0,00	5,89

III.4.4.2.- Complejos Cd(II)-Glicocola (Gli).

A 25°C y fuerza iónica 0,1M, los valores de los logaritmos de las constantes de disociación sucesivas son (238):

2,33; 9,68

luego:

$$\alpha_{\text{Gli(H)}} = 1 + 10^{9,68} [\text{H}^+] + 10^{12,01} [\text{H}^+]^2$$

III.4.4.2.1.- Complejo 1:1 Cd(II)-Glicocola.

La relación molar de concentraciones escogida ha sido:

$$\frac{C_{\text{Cd}}}{C_{\text{Gli}}} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = \frac{1}{2}$$

Valorando con KOH una disolución de este tipo, se han obtenido los datos experimentales de potencial y de pH, a partir de los cuales han sido calculados todos los términos que aparecen en la tabla XLV.

El valor medio de los puntos $\Sigma_{1:1}$ que están comprendidos en la llave de la tabla anterior es igual al $\log K_{\text{CdGli}}^{\text{Cd,Gli}}$:

$$\log K_{\text{CdGli}}^{\text{Cd,Gli}} = 4,44$$

Los resultados obtenidos para la constante de formación de este complejo en cinco determinaciones han sido:

TABLA XLV

Determinación potenciométrica mediante el método de -
RINGBOM-HARJU de la constante de estabilidad del complejo 1:1,
Cd(II)-Glicocola.

(50 ml de solución donde $C_{Cd}=5 \cdot 10^{-4} M$, $C_{Gli}=10^{-3} M$, $\mu=0,1 M$ con --
 KNO_3 , $T \approx 25 \pm 1^\circ C$).

KOH(ml)	pH	E(mV)	pCd	$\log \alpha_{Gli(H)}$	$\log \left(\frac{[CdGli]'}{[Gli]'} \right)$	$\Sigma_{1:1}$
0,14	7,17	-574,5	3,34	2,51	-1,36	4,49
0,20	7,45	-575,5	3,37	2,23	-1,11	4,49
0,24	7,63	-576	3,39	2,05	-1,00	4,44
0,28	7,78	-577	3,42	1,91	-0,90	4,43
0,34	7,95	-578	3,46	1,74	-0,78	4,42
0,42	8,16	-580	3,53	1,53	-0,63	4,43
0,58	8,33	-582	3,59	1,37	-0,53	4,43
0,68	8,60	-586	3,73	1,11	-0,38	4,46
0,82	8,83	-589,5	3,85	0,91	-0,30	4,46
0,96	9,08	-593,5	3,98	0,70	-0,25	4,43
1,12	9,29	-597,5	4,12	0,54	-0,21	4,45
1,26	9,46	-603	4,31	0,42	-0,16	4,57

Serie nº	$\log K_{\text{CdGli}}^{\text{Cd,Gli}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	4,44				
2	4,52				
3	4,46	4,44	0,065	0,029	$4,44 \pm 0,08$
4	4,34				
5	4,46				

con un margen de confianza del 95% ($t = 2,776$).

III.4.4.2.2.- Complejo 1:2 Cd(II)-Glicocola.

La relación molar de concentraciones escogida para -- llevar a cabo el estudio de este complejo ha sido:

$$\frac{C_{\text{Cd}}}{C_{\text{Gli}}} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}}$$

Midiendo el potencial que adopta el electrodo de ---- Cd(Hg) a diferentes pH y realizando los cálculos adecuados se -- han obtenido los parámetros que figuran en la tabla XLVI.

En la figura 59 se han representado los puntos experi_ mentales de coordenadas pH y $\Sigma_{1:2}$, donde el subíndice 1:2 tra_ duce el hecho de que se trata de un complejo de estequiometría 1:2. $\Sigma_{1:2}$ ha sido calculado según la expresión:

$$\Sigma_{1:2} = p_{\text{Cd}} + 2 \log \alpha_{\text{Gli(H)}} + \log \left(\frac{[\text{CdGli}_2]'}{[\text{Gli}]'^2} \right) = f(\text{pH})$$

Como es lógico, para calcular el término ----- $\log ([\text{CdGli}_2]'/[\text{Gli}]'^2)$ se ha utilizado la constante ---- $K_{\text{CdGli}}^{\text{Cd,Gli}}$ determinada en el apartado anterior (esto es $10^{4,44}$) -- por el mismo método potenciométrico de RINGBOM-HARJU.

TABLA XLVI

Determinación potenciométrica mediante el método de RINGBOM-HARJU de la constante de formación del complejo 1:2, -- Cd(II)-Glicocola.

(50 ml de solución donde $C_{Cd}=5 \cdot 10^{-4} M$, $C_{Gli}=10^{-2} M$, $\mu=0,1 M$ con -- KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH(ml)	pH	E(mV)	pCd	$2 \log \alpha_{Gli(H)}$	$\log \left(\frac{[CdGli_2]'}{[Gli']^2} \right)$	$\Sigma_{1:2}$
0,14	6,53	-576	3,39	6,30	-0,88	8,81
0,20	6,75	-577,5	3,44	5,86	-0,69	8,61
0,34	7,05	-581	3,56	5,26	-0,28	8,54
0,50	7,27	-584,5	3,68	4,82	-0,10	8,40
0,64	7,47	-589	3,83	4,42	0,09	8,34
0,86	7,71	-595,5	4,05	3,95	0,27	8,27
1,22	7,98	-604,5	4,36	3,42	0,45	8,23
1,52	8,19	-613	4,64	3,01	0,55	8,20
1,96	8,43	-623	4,98	2,55	0,63	8,16
2,46	8,61	-631,5	5,27	2,21	0,69	8,17
3,28	8,83	-641,5	5,61	1,81	0,74	8,16
4,14	9,02	-650	5,90	1,49	0,77	8,16

La ordenada del mínimo de la curva $\Sigma_{1:2} = f(pH)$ proporciona el valor de $\log K_{Cd(Gli)_2}^{Cd,2Gli}$:

$$\log K_{Cd(Gli)_2}^{Cd,2Gli} = 8,16$$

Si bien la rama que aparece hacia valores de pH menos

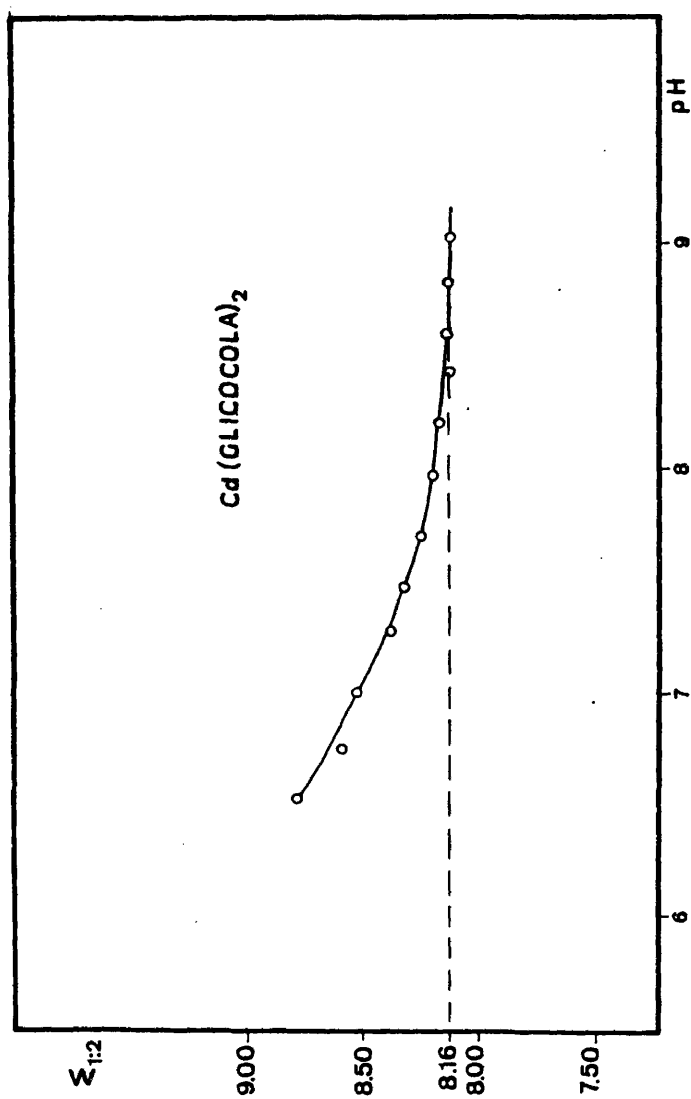


Fig.59.-Determinación potenciométrica por el método de RINGBOM-HARJU de la constante de formación del complejo -
1:2 $\text{Cd}(\text{II})$ -Glicocola.

básicos parece indicar la existencia de un complejo ácido ----
 $\text{Cd}(\text{Gli})_2\text{H}$, los valores de pCd que se obtienen en la zona en que
predominaría este complejo están tan próximos a la concentra---
ción inicial de cadmio utilizada (adviértase que a $\text{pH} = 6,53$ -
 $\text{pCd} = 3,39$ mientras que $V_i/V_t \cdot C_{\text{Cd}} = 0,0005$) que, la correc --
ción matemática para tales puntos sería muy influyente, lo cual
nos proporcionaría valores de $\Sigma_{1;2}$ poco fiables. Como para con--
seguir los puntos suficientes de la rama ácida como para calcu--
lar con precisión la constante del complejo ácido, sería preci--
so tomar valores de potencial a pH menores de 6,53, nos encon--
traríamos precisamente en la zona donde las medidas son poco co--
rrectas ya que $\text{pCd} \approx C_{\text{Cd}}$. Por esta razón hemos preferido no con--
siderar la posibilidad de calcular dicha constante, que, por --
otra parte, no intervendría significativamente cuando se estu--
dien los complejos mixtos $\text{Cd}(\text{II})$ -AIDA-Glicocola.

Cinco determinaciones sucesivas de la constante ----
 $K_{\text{Cd},2\text{Gli}}^{\text{Cd}(\text{Gli})_2}$ han proporcionado los resultados siguientes:

Serie nº	$\log K_{\text{Cd},2\text{Gli}}^{\text{Cd}(\text{Gli})_2}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot S_m$
1	8,16				
2	8,20				
3	8,10	8,17	0,042	0,019	$8,17 \pm 0,05$
4	8,20				
5	8,18				

con un intervalo de confianza del 95% ($t = 2,776$).

III.4.4.3.- Complejos $\text{Cd}(\text{II})$ - α -Alanina (α -Al).

Los cologarismos de las constantes de disociación su-

cesivas de este aminoácido a 25°C y fuerza iónica 0,1 M en medio KNO_3 son (167):

2,36; 9,87

de donde:

$$\alpha_{\alpha\text{-Al(H)}} = 1 + 10^{9,87} [\text{H}^+] + 10^{12,23} [\text{H}^+]^2$$

III.4.4.3.1.- Complejo 1:1 Cd(II)- α -Alanina.

La relación molar de concentraciones iniciales elegida ha sido:

$$\frac{C_{\text{Cd(II)}}}{C_{\alpha\text{-Al}}} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = \frac{1}{2}$$

Valorando con KOH una disolución de este tipo y midiendo el potencial con el electrodo de Cd(Hg) a distintos valores de pH, se han obtenido los resultados recogidos en la tabla XLVII.

El valor del $\log K_{\text{Cd},\alpha\text{-Al}}^{\text{Cd},\alpha\text{-Al}}$ será el valor del sumatorio $\Sigma_{1:1}$ que permanece constante en un cierto intervalo de pH, -- por tanto:

$$\log K_{\text{Cd},\alpha\text{-Al}}^{\text{Cd},\alpha\text{-Al}} = 4,23$$

(4,23 es la media de todos los valores de $\Sigma_{1:1}$ que se encuentran en dicho intervalo de pH).

El significado químico de la obtención de valores de

$\Sigma_{1:1}$ menores que los que proporcionan la constante de estabilidad del complejo formado será comentado convenientemente en el apartado de discusión de resultados.

TABLA XLVII

Determinación de la constante de formación del complejo 1:1, Cd(II)- α -Alanina a partir de medidas de pCd y de pH. (50 ml de solución donde $C_{Cd}=5 \cdot 10^{-4}M$, $C_{\alpha-Al}=10^{-3}M$, $\mu=0,1M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH(ml)	pH	E(mV)	pCd	$\log \alpha_{\alpha-Al(H)}$	$\log \left(\frac{[Cd\alpha-Al]'}{[\alpha-Al]'} \right)$	$\Sigma_{1:1}$
0,12	7,03	-573,5	3,31	2,84	-2,47	3,68
0,20	7,51	-574	3,32	2,36	-1,70	3,98
0,24	7,71	-574,5	3,34	2,16	-1,46	4,04
0,28	7,94	-575,5	3,37	1,94	-1,19	4,12
0,34	8,10	-576,5	3,41	1,78	-1,01	4,18
0,42	8,29	-578	3,46	1,59	-0,81	4,24
0,56	8,54	-580	3,53	1,35	-0,68	4,20
0,70	8,76	-583	3,63	1,14	-0,53	4,24
0,86	8,95	-585,5	3,71	0,97	-0,46	4,22
1,00	9,14	-589	3,83	0,80	-0,38	4,25
1,24	9,34	-595	4,03	0,64	-0,27	4,40

Cinco determinaciones del valor de esta constante han dado los resultados siguientes:

Serie nº	$\log K_{\text{Cd}\alpha\text{-Al}}^{\text{Cd},\alpha\text{-Al}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	4,23				
2	4,28				
3	4,19	4,24	0,043	0,019	$4,24 \pm 0,05$
4	4,20				
5	4,28				

con un intervalo de confianza del 95% ($t = 2,776$).

III.4.4.3.2.- Complejo 1:2 Cd(II)- α -Alanina.

La relación molar de concentraciones elegida ha sido:

$$\frac{C_{\text{Cd(II)}}}{C_{\alpha\text{-Al}}} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}}$$

Los resultados obtenidos valorando una disolución con teniendo estas concentraciones, y midiendo el potencial que --- adopta el electrodo de gota colgante de amalgama de cadmio a di ferentes valores de pH, se han recopilado en la tabla XLVIII.

Para calcular el término $\log \left(\frac{[\text{Cd}\alpha\text{-Al}_2]'}{[\alpha\text{-Al}]'} \right)^2$ se ha utilizado el valor de $K_{\text{Cd}\alpha\text{-Al}}^{\text{Cd},\alpha\text{-Al}} = 10^{4,24}$ obtenido en el -- apartado III.4.4.3.1.

El tramo de la curva $\Sigma_{1:2} = f(\text{pH})$ paralelo al eje de abscisas nos proporciona el valor de $\log K_{\text{Cd}(\alpha\text{-Al})_2}^{\text{Cd},2\alpha\text{-Al}}$, obteniéndose:

$$\log K_{\text{Cd}(\alpha\text{-Al})_2}^{\text{Cd},2\alpha\text{-Al}} = 7,71$$

En el apartado de discusión de resultados se comenta-

rán los valores de $\Sigma_{1:2}$ obtenidos en la zona de pH menos básica.

TABLA XLVIII

Determinación potenciométrica por el método de RING--BOM-HARJU de la constante de estabilidad del complejo de estequiometría 1:2, Cd(II)- α -Alanina.

(50 ml de solución donde $C_{Cd}=5 \cdot 10^{-4} M$, $C_{\alpha-Al}=10^{-2} M$, $\mu=0,1 M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH(ml)	pH	E(mV)	pCd	$2 \log \alpha_{\alpha-Al(H)}$	$\log \left(\frac{\gamma^-(Cd\alpha-Al_2)'}{\gamma^{\alpha-Al}'} \right)^2$	$\Sigma_{1:2}$
0,24	7,17	-577	3,42	5,40	∞	-
0,36	7,41	-579,5	3,51	4,92	-1,19	7,24
0,50	7,61	-582,5	3,61	4,52	-0,59	7,54
0,74	7,85	-587	3,76	4,04	-0,32	7,48
1,02	8,08	-593,5	3,98	3,59	0,12	7,69
1,36	8,31	-601	4,24	3,14	0,33	7,71
1,72	8,50	-608	4,47	2,78	0,46	7,71
2,22	8,71	-617	4,78	2,38	0,58	7,74
2,84	8,91	-625,5	5,07	2,01	0,65	7,73
3,64	9,11	-633,5	5,34	1,66	0,70	7,70
4,62	9,31	-642	5,63	1,33	0,74	7,70

Las cinco determinaciones consecutivas de esta constante han proporcionado los siguientes resultados:

Serie nº	$\log K_{\text{Cd}^{2+} \text{ - Al}^{3+}}^{\text{Cd, 2 - Al}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot S_m$
1	7,71				
2	7,71				
3	7,75	7,71	0,030	0,013	$7,71 \pm 0,04$
4	7,67				
5	7,73				

con un intervalo de confianza del 95% ($t = 2,776$).

III.4.4.4.- Complejos Cd(II) - β -Fenilalanina (Ph-Al).

Los cologarismos de las constantes de disociación de este aminoácido a 25°C y fuerza iónica 0,1 M son (244):

$$1,83; 9,13$$

y, por tanto:

$$\alpha_{\text{Ph-Al(H)}} = 1 + 10^{9,13} [\text{H}^+] + 10^{10,96} [\text{H}^+]^2$$

III.4.4.4.1.- Complejo 1:1 Cd(II)-Fenilalanina.

La relación molar de concentraciones iniciales escogida en esta ocasión ha sido:

$$\frac{C_{\text{Cd}}}{C_{\text{Ph-Al}}} = \frac{10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} = \frac{1}{2}$$

Valorando esta disolución con KOH suficientemente diluida, se ha medido el potencial del electrodo indicador de --- amalgama de cadmio a distintos valores de pH, obteniéndose, a -

partir de esos resultados experimentales, los datos recogidos - en la tabla XLIX.

TABLA XLIX

Determinación potenciométrica por el método de RING--BOM--HARJU de la constante de formación del complejo 1:1, Cd(II)- β -Fenilalanina.

(50 ml de solución donde $C_{Cd}=10^{-3}M$, $C_{Ph-Al}=2 \cdot 10^{-3}M$, $\mu=0,1M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH(ml)	pH	E(mV)	pCd	$\log \alpha_{Ph-Al(H)}$	$\log \left(\frac{[CdPh-Al]'}{[Ph-Al]'} \right)$	$\approx_{1:1}$
0,00	7,41	-567	3,08	1,73	-1,01	3,80
0,26	7,59	-568,5	3,14	1,55	-0,82	3,87
0,70	7,82	-570,5	3,20	1,33	-0,67	3,86
1,08	8,00	-572,5	3,27	1,16	-0,55	3,88
1,52	8,20	-575	3,36	0,98	-0,44	3,90
2,00	8,40	-577,5	3,44	0,80	-0,37	3,87
2,50	8,62	-580,5	3,54	0,63	-0,30	3,87
2,96	8,81	-583	3,63	0,49	-0,26	3,86
3,48	9,00	-587	3,76	0,37	-0,20	3,93

A partir de pH = 9,2 se ha observado precipitación -- (probablemente de $Cd(OH)_2$) por lo que no se ha continuado la valoración.

La disolución inicial de trabajo formada por $C_{Cd}=10^{-3}M$ y $C_{Ph-Al}=2 \cdot 10^{-3}M$ tiene un pH bastante básico, por lo que, con el fin de evitar precipitaciones que produzcan medidas erróneas

de potencial, se ha preparado acidificando con HNO_3 en cantidad suficiente para obtener un pH inicial que permita su valoración con KOH.

La media aritmética de los valores de $\Sigma_{1:1}$ que pueden considerarse constantes en un cierto intervalo de pH (valores recogidos dentro de la llave en la tabla XLIX) proporciona el $\log K_{\text{Cd,Ph-Al}}^{\text{CdPh-Al}}$:

$$\log K_{\text{CdPh-Al}}^{\text{Cd,Ph-Al}} = 3,87$$

Se han realizado cinco determinaciones consecutivas de esta constante resultando:

Serie nº	$\log K_{\text{CdPh-Al}}^{\text{Cd,Ph-Al}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	3,86				
2	3,83				
3	3,96	3,88	0,049	0,022	$3,88 \pm 0,06$
4	3,87				
5	3,90				

con un intervalo de confianza del 95% ($t = 2,776$).

III.4.4.4.2.- Complejo 1:2 Cd(II)- β -Fenilalanina.

La relación molar de concentraciones escogida para estudiar este complejo ha sido:

$$\frac{C_{\text{Cd(II)}}}{C_{\text{Ph-Al}}} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}}$$

Valorando en esta ocasión con HNO_3 de concentración -

adecuada, pues el punto de partida de la valoración tiene un pH bastante básico, y midiendo el potencial en cada punto de esa valoración, se han obtenido los resultados de la tabla L.

TABLA L

Determinación potenciométrica por el método de RING--BOM-HARJU de la constante de formación del complejo 1:2 Cd(II)- β -Fenilalanina.

(50 ml de solución donde $C_{Cd}=5 \cdot 10^{-4} M$, $C_{Ph-Al}=10^{-2} M$, $\mu=0,1 M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

HNO_3 (ml)	pH	E(mV)	pCd	$2 \log \alpha_{Ph-Al(H)}$	$\log \left(\frac{[CdPh-Al_2]'}{[Ph-Al']^2} \right)$	$\Sigma_{1:2}$
0,00	10,47	-671	6,61	0,04	0,77	7,42
0,14	10,21	-669	6,54	0,07	0,77	7,38
0,34	10,02	-667	6,47	0,11	0,77	7,35
0,68	9,75	-664,5	6,39	0,19	0,77	7,35
1,08	9,51	-660,5	6,25	0,30	0,77	7,32
1,56	9,29	-656	6,10	0,46	0,77	7,33
2,06	9,09	-650,5	5,92	0,64	0,77	7,33
2,58	8,90	-644	5,69	0,86	0,76	7,31
3,04	8,71	-637	5,46	1,12	0,74	7,32
3,66	8,43	-625	5,05	1,56	0,70	7,31
4,14	8,16	-613,5	4,66	2,03	0,62	7,31
4,54	7,83	-600,5	4,22	2,64	0,46	7,32

La ordenada del tramo de la curva:

$$\Sigma_{1:2} = pCd + 2 \log \alpha_{Ph-Al(H)} + \log \left(\frac{[CdPh-Al_2]^-}{[Ph-Al]^-^2} \right) = f(pH)$$

paralelo al eje de abscisas es igual al $\log K_{Cd(Ph-Al)_2}^{Cd,2Ph-Al}$:

$$\log K_{Cd(Ph-Al)_2}^{Cd,2Ph-Al} = 7,32$$

Cinco determinaciones de esta constante han dado los resultados siguientes:

Serie nº	$\log K_{Cd(Ph-Al)_2}^{Cd,2Ph-Al}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	7,32				
2	7,27				
3	7,34	7,33	0,037	0,017	$7,33 \pm 0,05$
4	7,34				
5	7,37				

con un margen de confianza del 95% ($t = 2,776$).

III.4.4.5.- Complejos Cd(II)-D,L-Valina (Val).

Los cologarismos de las constantes de disociación de la Valina utilizados han sido (245):

$$2,32; 9,62$$

por lo que el coeficiente $\alpha_{Val(H)}$ se ha calculado a partir de la ecuación:

$$\alpha_{Val(H)} = 1 + 10^{9,62} [H^+] + 10^{11,94} [H^+]^2$$

III.4.4.5.1.- Complejo 1:1 Cd(II)-Valina.

La relación molar de concentraciones iniciales de catión y de ligando elegida ha sido:

$$\frac{C_{Cd}}{C_{Val}} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = \frac{1}{2}$$

Valorando una disolución de este tipo con KOH se han obtenido, mediante medidas conjuntas y sucesivas de potencial y de pH, los datos recopilados en la tabla LI.

TABLA LI

Determinación de la constante de estabilidad del complejo 1:1, Cd(II)-Valina a partir de medidas de pCd y de pH. (50 ml de solución donde $C_{Cd} = 5 \cdot 10^{-4} M$, $C_{Val} = 10^{-3} M$, $\mu = 0,1 M$ con $--KNO_3$, $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH(ml)	pH	E(mV)	pCd	$\log \alpha_{Val(H)}$	$\log \left(\frac{[CdVal]'}{[Val]'} \right)$	$\approx_{1:1}$
0,08	7,40	-574,5	3,34	2,22	-1,36	4,20
0,16	7,63	-575	3,36	1,99	-1,26	4,09
0,26	7,81	-575,5	3,37	1,82	-1,19	4,00
0,40	8,00	-576	3,39	1,63	-1,06	3,96
0,60	8,22	-577,5	3,44	1,42	-0,89	3,97
0,88	8,41	-579	3,49	1,24	-0,75	3,98
1,22	8,62	-581	3,56	1,04	-0,63	3,97
1,62	8,83	-583,5	3,64	0,86	-0,54	3,96
2,04	9,02	-586	3,73	0,70	-0,46	3,97
2,54	9,22	-589	3,83	0,55	-0,42	3,96
3,24	9,40	-595	4,03	0,42	-0,30	4,15

A partir de pH = 9,40 se ha observado que comienza a producirse precipitación, por lo que no se han efectuado medidas de potencial a valores de pH más básicos.

El $\log K_{CdVal}^{Cd,Val}$ es igual al valor de $\sum_{1:1} = pCd + \log \alpha_{Val(H)} + \log ([CdVal] / [Val])$ en la zona de pH donde dicho sumatorio permanece constante (valores comprendidos en la llave de la tabla LI). Por consiguiente:

$$\log K_{CdVal}^{Cd,Val} = 3,97$$

Una serie de cinco determinaciones sucesivas ha proporcionado los siguientes resultados:

Serie nº	$\log K_{CdVal}^{Cd,Val}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	3,97				
2	3,90				
3	4,05	3,99	0,057	0,025	$3,99 \pm 0,07$
4	4,02				
5	3,99				

con un intervalo de confianza del 95% ($t = 2,776$).

III.4.4.5.2.- Complejo 1:2 Cd(II)-Valina.

En esta ocasión se han utilizado unas concentraciones molares del catión y del ligando:

$$\frac{C_{Cd}}{C_{Val}} = \frac{10^{-4}}{10^{-2}}$$

Valorando con KOH y midiendo el potencial para dife--

rentes valores de pH se han obtenido los resultados recogidos - en la tabla LII.

TABLA LII

Determinación potenciométrica de la constante de estabilidad del complejo 1:2, Cd(II)-Valina, mediante el método de RINGBOM-HARJU.

(50 ml de solución donde $C_{Cd}=10^{-4}M$, $C_{Val}=10^{-2}M$, $\mu=0,1M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH(ml)	pH	E(mV)	pCd	$2\log \alpha_{Val(H)}$	$\log \left(\frac{\overline{L}^{-}(CdVal_2)'_7}{\overline{L}^{-}_{Val}'_7^2} \right)$	$\Sigma_{1:2}$
0,14	7,06	-597,5	4,12	5,12	-1,44	7,80
0,20	7,27	-599	4,17	4,70	-1,56	7,31
0,34	7,52	-602	4,27	4,20	-1,34	7,13
0,52	7,73	-605,5	4,39	3,79	-1,06	7,12
0,72	7,89	-609	4,51	3,48	-0,86	7,13
1,16	8,13	-615,5	4,73	3,01	-0,62	7,12
1,60	8,30	-621	4,92	2,68	-0,46	7,14
2,34	8,51	-628,5	5,17	2,28	-0,31	7,14
3,34	8,70	-635,5	5,41	1,94	-0,22	7,13
4,72	8,91	-644	5,69	1,57	-0,13	7,13
6,38	9,10	-651	5,93	1,27	-0,08	7,12
8,52	9,32	-658	6,17	0,95	-0,03	7,09
10,56	9,51	-663,5	6,36	0,72	0,01	7,09

Como puede apreciarse en la tabla anterior, se obtiene un valor de:

$$\Sigma_{1:2} = pCd + 2 \log \alpha_{Val(H)} + \log \left(\frac{[CdVal_2]'}{[Val']^2} \right)$$

que puede considerarse constante en casi todo el intervalo de pH estudiado, y que es igual al $\log K_{Cd(Val)_2}^{Cd,2Val}$. La media aritmética de los valores de $\Sigma_{1:2}$ entre pH = 7,52 y 9,51 proporciona un resultado de:

$$\log K_{Cd(Val)_2}^{Cd,2Val} = 7,12$$

Un resultado completamente análogo a éste se ha obtenido también estudiando, de la misma manera, una disolución donde $C_{Cd} = 5 \cdot 10^{-4} M$ y $C_{Val} = 10^{-2} M$, ya que a partir de un cierto exceso de ligando con respecto al catión la existencia de una cantidad mayor o menor de éste, que se ve reflejada en un mayor o menor valor de pCd para un mismo pH, se corrige adecuadamente mediante el cálculo del término $\log ([CdVal_2]' / [Val']^2)$.

En el apartado de discusión de resultados se comentará adecuadamente el significado analítico prácticamente nulo de los puntos correspondientes a pH = 7,06 y pH = 7,27 de la tabla LII.

De un modo análogo a como se hizo en el estudio de los complejos anteriores, se ha utilizado la constante de formación del complejo 1:1 (en este caso $10^{3,99}$), determinada por nosotros en el apartado precedente, para calcular el término $\log ([CdVal_2]' / [Val']^2)$ correspondiente al sumatorio $\Sigma_{1:2}$.

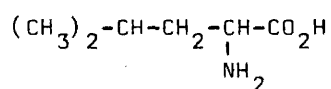
Cinco determinaciones sucesivas de $\log K_{Cd(Val)_2}^{Cd,2Val}$ han dado los resultados siguientes:

Serie nº	$\log K_{\text{Cd(Val)}_2}^{\text{Cd,2Val}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot S_m$
1	7,12				
2	7,11				
3	7,15	7,13	0,029	0,013	$7,13 \pm 0,04$
4	7,10				
5	7,17				

con un margen de confianza del 95% ($t = 2,776$).

III.4.4.6.- Complejos Cd(II)-D,L-Leucina (Leu).

La fórmula de este aminoácido (su anfolito) es:



es decir es el ácido 2-amino-4-metilpentanoico. A 25°C y fuerza iónica 0,1M los cologarismos de las constantes de disociación sucesivas de la D,L-Leucina son (246):

$$2,39; 9,71$$

y por tanto el coeficiente $\alpha_{\text{Leu(H)}}$ se calcula a partir de la expresión:

$$\alpha_{\text{Leu(H)}} = 1 + 10^{9,71} [\text{H}^+] + 10^{12,10} [\text{H}^+]^2$$

III.4.4.6.1.- Complejo 1:1 Cd(II)-D,L-Leucina.

La relación molar de concentraciones iniciales del ca

ti3n met3lico y del ligando elegida ha sido:

$$\frac{C_{Cd(II)}}{C_{Leu}} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = \frac{1}{2}$$

Valorando una disoluci3n con esas concentraciones y -
midiendo el potencial, para diferentes valores de pH, que adop-
ta el electrodo indicador de Cd(Hg) previamente calibrado se --
han obtenido los resultados que aparecen en la tabla LIII.

TABLA LIII

Determinaci3n de la constante de estabilidad del com-
plejo de estequiometría 1:1, Cd(II)-D,L-Leucina, a partir de me-
didas de potencial y de pH.

(50 ml de soluci3n donde $C_{Cd} = 5 \cdot 10^{-4} M$, $C_{Leu} = 10^{-3} M$, $\mu = 0,1 M$ con --
 KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH(ml)	pH	E(mV)	pCd	$\log \alpha_{Leu(H)}$	$\log \left(\frac{[CdLeu]'}{[Leu]'} \right)$	$\Sigma_{1:1}$
1,24	7,15	-574	3,32	2,56	-2,02	3,86
1,34	7,53	-574,5	3,34	2,18	-1,50	4,02
1,44	7,75	-575,5	3,37	1,96	-1,21	4,12
1,52	7,91	-576	3,39	1,81	-1,12	4,08
1,66	8,10	-577	3,42	1,62	-0,96	4,08
1,86	8,33	-579	3,49	1,40	-0,76	4,13
2,06	8,51	-580,5	3,54	1,23	-0,66	4,11
2,28	8,68	-582,5	3,61	1,07	-0,57	4,11
2,62	8,91	-585,5	3,71	0,86	-0,47	4,10
2,90	9,08	-588	3,80	0,72	-0,41	4,11

La media aritmética de los valores de $\Sigma_{1:1}$ que conforman el tramo de la curva experimental $\Sigma_{1:1} = f(\text{pH})$ paralelo al eje de abscisas es igual al $\log K_{\text{CdLeu}}^{\text{Cd,Leu}}$:

$$\log K_{\text{CdLeu}}^{\text{Cd,Leu}} = 4,11$$

Al igual que se comentó anteriormente para el complejo Cd(II)-Fenilalanina, en este caso la disolución de trabajo se preparó acidificándola con la cantidad de HNO_3 apropiada, para evitar que el pH de dicha solución fuera lo suficientemente elevado como para dar lugar a precipitación de $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Cinco determinaciones de $\log K_{\text{CdLeu}}^{\text{Cd,Leu}}$ han proporcionado los siguientes resultados:

Serie nº	$\log K_{\text{CdLeu}}^{\text{Cd,Leu}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	4,11				
2	4,12				
3	4,20	4,12	0,047	0,021	$4,12 \pm 0,06$
4	4,08				
5	4,09				

con un margen de confianza del 95% ($t = 2,776$).

III.4.4.6.2.- Complejo 1:2 Cd(II)-D,L-Leucina.

La relación de concentraciones molares utilizada para el estudio de este complejo ha sido:

$$\frac{C_{\text{Cd}}}{C_{\text{Leu}}} = \frac{10^{-4}}{10^{-2}}$$

Valorando esta disolución con HNO_3 de concentración apropiada se han obtenido, mediante medidas conjuntas de potencial y de pH, los parámetros que aparecen en la tabla LIV.

TABLA LIV

Determinación potenciométrica por el método de RINGBOM-HARJU de la constante de formación del complejo 1:2, Cd(II) -D,L-Leucina.

(50 ml de solución donde $C_{\text{Cd}}=10^{-4}\text{M}$, $C_{\text{Leu}}=10^{-2}\text{M}$, $\mu=0,1\text{M}$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$).

HNO_3 (ml)	pH	E(mV)	pCd	$2\log \alpha_{\text{Leu(H)}}$	$\log\left(\frac{[\text{CdLeu}_2]'}{[\text{Leu}]'^2}\right)$	$\Sigma_{1:2}$
1,50	10,07	-693	7,36	0,31	0,01	7,68
2,84	9,81	-686,5	7,14	0,51	0,01	7,66
3,92	9,60	-680,5	6,93	0,72	0,02	7,67
5,00	9,40	-672,5	6,66	0,97	0,01	7,64
6,08	9,19	-664	6,37	1,27	0,00	7,64
6,88	9,00	-655,5	6,08	1,57	-0,02	7,63
7,56	8,81	-647	5,80	1,90	-0,05	7,65
8,14	8,57	-636	5,42	2,34	-0,13	7,63
8,60	8,28	-624,5	5,03	2,89	-0,26	7,66
8,82	8,08	-617,5	4,80	3,28	-0,40	7,68
9,04	7,78	-609,5	4,53	3,87	-0,64	7,76
9,18	7,47	-603,5	4,32	4,48	-1,06	7,74

El término $\log ([\text{CdLeu}_2]'/[\text{Leu}]'^2)$ se ha calculado utilizando el valor determinado en el apartado III.4.4.6.1.

, es decir, 4,12.

El valor obtenido de $\log K_{\text{Cd(Leu)}_2}^{\text{Cd,2Leu}}$ a partir de los datos expuestos en la tabla anterior es de:

$$\log K_{\text{Cd(Leu)}_2}^{\text{Cd,2Leu}} = 7,65$$

donde:

$$\Sigma_{1:2} = p_{\text{Cd}} + 2 \log \alpha_{\text{Leu(H)}} + \log \left(\frac{[\text{CdLeu}_2]'}{[\text{Leu}']^2} \right)$$

Al igual que en el caso del complejo Cd(Val)_2 , en esta ocasión también se ha llevado a cabo un estudio de este complejo utilizando una disolución con un menor exceso de ligando respecto al catión ($C_{\text{Cd}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y $C_{\text{Leu}} = 10^{-2} \text{ M}$), obteniéndose con ella un valor de $\log K_{\text{Cd(Leu)}_2}^{\text{Cd,2Leu}}$ completamente análogo al determinado con 100 veces de exceso.

Un elemental estudio estadístico de cinco determinaciones de esta constante ha proporcionado los siguientes resultados:

Serie nº	$\log K_{\text{Cd(Leu)}_2}^{\text{Cd,2Leu}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot S_m$
1	7,65				
2	7,73				
3	7,73	7,70	0,041	0,018	$7,70 \pm 0,05$
4	7,67				
5	7,74				

con un margen de confianza del 95% ($t = 2,776$).

III.4.4.7.- Complejos Cd(II)-Acido Aspártico (Aspa).

Los cologarismos de las constantes de disociación sucesivas de este ácido, en las condiciones de experimentación recogidas (fuerza iónica 0,1M, T = 25°C), son las siguientes --- (247):

1,94; 3,71; 9,63

A partir de estos valores se puede deducir la expresión del coeficiente $\alpha_{\text{Aspa(H)}}$ en función del pH:

$$\alpha_{\text{Aspa(H)}} = 1 + 10^{9,63} [\text{H}^+] + 10^{13,34} [\text{H}^+]^2 + 10^{15,28} [\text{H}^+]^3$$

III.4.4.7.1.- Complejo 1:1 Cd(II)-Acido Aspártico.

La relación molar de concentraciones elegida para --- efectuar la serie de medidas ha sido:

$$\frac{C_{\text{Cd(II)}}}{C_{\text{Aspa}}} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = \frac{1}{2}$$

Valorando esta disolución con KOH y midiendo el potencial con el electrodo de Cd(Hg) a distintos valores de pH, se han obtenido los resultados recogidos en la tabla LV.

La media aritmética de los valores de $\Sigma_{1:1}$ que adoptan un valor constante en un determinado tramo de pH es igual - al $\log K_{\text{Cd,Aspa}}^{\text{Cd,Aspa}}$:

$$\log K_{\text{CdAspa}}^{\text{Cd,Aspa}} = 4,87$$

TABLA LV

Determinación potenciométrica por el método de RING--
BOM-HARJU de la constante de estabilidad del complejo 1:1, ----
Cd(II)-Acido Aspártico.

(50 ml de solución donde $C_{Cd}=5 \cdot 10^{-4}M$, $C_{Aspa}=10^{-3}M$, $\mu=0,1M$ con -
 KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH(ml)	pH	E(mV)	pCd	$\log \alpha_{Aspa(H)}$	$\log \left(\frac{[CdAspa]'}{[Aspa]'} \right)$	$\approx_{1:1}$
0,00	7,00	-575	3,36	2,63	-1,20	4,79
0,08	7,31	-576,5	3,41	2,32	-0,92	4,81
0,12	7,43	-577	3,42	2,20	-0,86	4,76
0,20	7,77	-580,5	3,54	1,87	-0,58	4,83
0,28	8,02	-584	3,66	1,62	-0,42	4,86
0,36	8,27	-588	3,80	1,38	-0,30	4,88
0,42	8,51	-592,5	3,95	1,15	-0,22	4,88
0,52	8,79	-597,5	4,12	0,90	-0,15	4,87
0,60	9,01	-602	4,27	0,71	-0,12	4,86
0,68	9,19	-605,5	4,39	0,57	-0,10	4,86
0,82	9,50	-611,5	4,59	0,37	-0,08	4,88

Las cinco determinaciones de $K_{Cd,Aspa}^{Cd,Aspa}$ han dado los si-
guientes resultados:

Serie nº	$\log K_{CdAspa}^{Cd,Aspa}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot S_m$
1	4,87				
2	4,88				
3	4,80	4,87	0,040	0,018	$4,87 \pm 0,05$

Serie nº	$\log K_{CdAspa}^{Cd,Aspa}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
4	4,90	4,87	0,040	0,018	$4,87 \pm 0,05$
5	4,89				

con un margen de confianza del 95% ($t = 2,776$).

III.4.4.7.2.- Complejo 1:2 Cd(II)-Acido Aspártico.

La relación de concentraciones molares empleada para estudiar este complejo ha sido:

$$\frac{C_{Cd(II)}}{C_{Aspa}} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}}$$

Midiendo el potencial con el electrodo indicador de la actividad de ion cadmio, a diversos valores de pH, cuando se valora esta disolución con HNO_3 de concentración adecuada, se han obtenido los resultados que se recogen en la tabla LVI.

La ordenada del tramo de la curva experimental:

$$\Sigma_{1:2} = pCd + 2 \log \alpha_{Aspa(H)} + \log \left(\frac{[CdAspa_2]'}{[Aspa']^2} \right) = f(pH)$$

que configura un segmento de recta paralela al eje de abcisas - es igual al valor de $\log K_{Cd(Aspa)_2}^{Cd,2Aspa}$:

$$\log K_{Cd(Aspa)_2}^{Cd,2Aspa} = 8,40$$

Si bien la existencia hacia pH menos básicos de puntos experimentales cuyo valor de $\Sigma_{1:2}$ es mayor que 8,40 hace sospechar la existencia de complejos ternarios ácidos del tipo $Cd(Aspa)_2H_i$, no hemos confirmado su formación, y por tanto no

se ha calculado su constante, debido a que el término $\log \frac{[\text{CdAspa}_2]'}{[\text{Aspa}']^2}$ adopta para dichos puntos valores cada vez más significativos en el global de 1:2, lo que puede conducir a interpretaciones erróneas en el análisis de los puntos que conforman la curva $\Sigma_{1:2} = f(\text{pH})$, ya que una pequeñísima variación de pCd influye de un modo muy apreciable en el valor de la corrección matemática correspondiente y, por consiguiente, en el valor de $\Sigma_{1:2}$ (véase apartado de discusión de resultados). Como para poder calcular la constante de los complejos de ligando mixto que se van a estudiar no es necesario saber si existe el complejo ternario ácido, o bien la rama ligeramente ascendente es una consecuencia de la poca cuantitatividad de la reacción de complejación principal, que se traduce en que las correcciones matemáticas adquieran un papel importantísimo, hemos decidido no considerar esa posible existencia.

Realizadas cinco determinaciones sucesivas de $\log K_{\text{Cd},2\text{Aspa}}^{\text{Cd(Aspa)}_2}$ se han obtenido los resultados siguientes:

Serie nº	$\log K_{\text{Cd},2\text{Aspa}}^{\text{Cd(Aspa)}_2}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot S_m$
1	8,40				
2	8,36				
3	8,38	8,40	0,042	0,019	$8,40 \pm 0,05$
4	8,47				
5	8,41				

con un margen de confianza del 95% ($t = 2,776$).

TABLA LVI

Determinación de la constante de formación del complejo de estequiometría 1:2, Cd(II)-Acido Aspártico, mediante medidas conjuntas de potencial y de pH.

(50 ml de solución donde $C_{Cd}=5 \cdot 10^{-4} M$, $C_{Aspa}=10^{-2} M$, $\mu=0,1 M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

HNO_3 (ml)	pH	E(mV)	pCd	$2 \log \alpha_{Aspa(H)}$	$\log \left(\frac{[CdAspa_2]'}{[Aspa']^2} \right)$	$\approx 1:2$
0,14	9,21	-668,5	6,53	1,12	0,74	8,39
0,54	9,00	-660	6,24	1,44	0,72	8,40
0,80	8,81	-651,5	5,95	1,76	0,69	8,40
1,04	8,61	-642,5	5,64	2,12	0,65	8,41
1,26	8,37	-632,5	5,31	2,57	0,59	8,46
1,56	8,03	-618,5	4,83	3,22	0,45	8,50
1,64	7,86	-612,5	4,63	3,55	0,39	8,57
1,72	7,60	-604	4,34	4,07	0,26	8,67
1,80	7,38	-597,5	4,12	4,50	0,15	8,77
1,88	7,07	-590,5	3,88	5,12	0,09	9,09

III.4.4.8.- Complejos Cd(II)-Acido Glutámico (Glu).

Los cologarismos de las constantes de disociación sucesivas del ácido glutámico, a $25^\circ C$ y fuerza iónica $0,1 M$, son - (237):

2,30; 4,28; 9,67

y, por consiguiente, el coeficiente $\alpha_{\text{Glu(H)}}$ vendrá expresado - por:

$$\alpha_{\text{Glu(H)}} = 1 + 10^{9,67} [\text{H}^+] + 10^{13,95} [\text{H}^+]^2 + 10^{16,25} [\text{H}^+]^3$$

III.4.4.8.1.- Complejo 1:1 Cd(II)-Acido Glutámico.

La relación de concentraciones molares iniciales elegida para estudiar este complejo ha sido:

$$\frac{C_{\text{Cd}}}{C_{\text{Glu}}} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = \frac{1}{2}$$

Valorando una disolución de este tipo con KOH, se ha medido el potencial que adopta el electrodo de amalgama de cadmio a diferentes valores de pH, y con estos datos se han calculado todos los términos que aparecen recogidos en la tabla --- LVII.

El valor de $\log K_{\text{Cd,Glu}}^{\text{Cd,Glu}}$ viene dado por la media aritmética de los valores de $\Sigma_{1:1}$ que pueden considerarse como --- constantes en un determinado intervalo de pH (valores comprendidos en la llave de la tabla LVII):

$$\log K_{\text{Cd,Glu}}^{\text{Cd,Glu}} = 4,34$$

Cinco determinaciones sucesivas del valor de $\log K_{\text{Cd,Glu}}^{\text{Cd,Glu}}$ han dado los resultados siguientes:

Serie nº	$\log K_{\text{Cd,Glu}}^{\text{Cd,Glu}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot S_m$
1	4,34				

Serie nº	$\log K_{\text{Cd,Glu}}^{\text{Cd,Glu}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot S_m$
2	4,40				
3	4,37	4,35	0,033	0,015	$4,35 \pm 0,04$
4	4,32				
5	4,33				

con un margen de confianza del 95% ($t = 2,776$).

TABLA LVII

Determinación potenciométrica por el método de RING--BOM--HARJU de la constante de formación del complejo 1:1, Cd(II)-Acido Glutámico.

(50 ml de solución donde $C_{\text{Cd}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{Glu}} = 10^{-3} \text{ M}$, $\mu = 0,1 \text{ M}$ con -- KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$).

KOH(ml)	pH	E(mV)	pCd	$\log \alpha_{\text{Glu(H)}}$	$\log \left(\frac{[\text{CdGlu}']}{[\text{Glu}']} \right)$	$\Sigma_{1:1}$
0,00	7,50	-575	3,36	2,17	-1,20	4,33
0,12	7,70	-576	3,39	1,97	-1,02	4,34
0,18	7,86	-577	3,42	1,82	-0,89	4,35
0,26	8,02	-578	3,46	1,66	-0,78	4,34
0,46	8,26	-580,5	3,54	1,43	-0,62	4,35
0,54	8,48	-583	3,63	1,22	-0,49	4,36
0,68	8,68	-585,5	3,71	1,03	-0,41	4,33
0,84	8,87	-588,5	3,81	0,86	-0,34	4,33
0,98	9,05	-591,5	3,92	0,71	-0,29	4,34
1,14	9,22	-594,5	4,02	0,58	-0,25	4,35
1,34	9,41	-599	4,17	0,45	-0,21	4,41

III.4.4.8.2.- Complejo 1:2 Cd(II)-Acido Glutámico.

La relación de concentraciones molares elegida en esta ocasión ha sido:

$$\frac{C_{Cd}}{C_{Glu}} = \frac{10^{-4}}{10^{-2}}$$

Valorando esta disolución con KOH y midiendo el potencial con el electrodo indicador a lo largo de dicha valoración, se han obtenido los resultados expuestos en la tabla LVIII.

TABLA LVIII

Determinación potenciométrica por el método de RING--BOM-HARJU de la constante de estabilidad del complejo 1:2, ---- Cd(II)-Acido Glutámico.

(50 ml de solución donde $C_{Cd}=10^{-4}M$, $C_{Glu}=10^{-2}M$, $\mu=0,1M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^{\circ}C$).

KOH(ml)	pH	E(mV)	pCd	$2\log \alpha_{Glu(H)}$	$\log\left(\frac{[CdGlu_2]^{-7}}{[Glu]^{-2}}\right)$	$\Sigma_{1:2}$
0,00	8,48	-639	5,53	2,43	-0,23	7,73
0,68	8,69	-646,5	5,78	2,05	-0,18	7,65
1,58	8,90	-654	6,03	1,68	-0,13	7,58
2,76	9,10	-660,5	6,25	1,35	-0,10	7,50
4,24	9,31	-667	6,47	1,03	-0,06	7,44
5,70	9,51	-673	6,68	0,78	-0,03	7,43
7,30	9,71	-678	6,85	0,56	0,00	7,41
8,80	9,91	-683	7,02	0,39	0,02	7,43
10,00	10,09	-685,5	7,10	0,28	0,03	7,41
11,18	10,30	-688	7,19	0,18	0,05	7,42

El valor de:

$$\Sigma_{1:2} = pCd + 2 \log \alpha_{Glu(H)} + \log \left(\frac{[CdGlu_2]'}{[Glu']^2} \right)$$

que define un tramo paralelo al eje de abscisas en una gráfica

de $\Sigma_{1:2} = f(pH)$ es igual al $\log K_{Cd(Glu)_2}^{Cd,2Glu}$:

$$\log K_{Cd(Glu)_2}^{Cd,2Glu} = 7,42$$

Al igual que en el caso del complejo $Cd(Aspa)_2$, no se ha creído necesario proceder a un estudio detallado de la curva

$\Sigma_{1:2} = f(pH)$, a valores de pH menos básicos que los que figuran en la tabla LVIII, con el fin de poder discriminar la posible existencia de complejos ternarios ácidos asociados al complejo principal, por las mismas razones que las apuntadas en dicho apartado III.4.4.7.2.

Cinco determinaciones consecutivas de la constante $K_{Cd(Glu)_2}^{Cd,2Glu}$ han dado los siguientes resultados:

Serie nº	$\log K_{Cd(Glu)_2}^{Cd,2Glu}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	7,42				
2	7,50				
3	7,40	7,42	0,049	0,022	$7,42 \pm 0,06$
4	7,37				
5	7,40				

con un margen de confianza del 95% ($t = 2,776$).

III.4.5.- Discusión de resultados.

Uno de los principales motivos que nos hicieron estudiar los complejos del cadmio con los distintos aminoácidos empleados era la ausencia de datos referentes a sus estabilidades, en las condiciones experimentales de temperatura y fuerza iónica que posteriormente se van a utilizar en el cálculo de las -- constantes de los complejos de ligando mixto. Este hecho se puede comprobar en la tabla LIX donde se comparan los resultados -- obtenidos por nosotros con los encontrados en la bibliografía, especificando para cada caso las condiciones de experimentación empleadas, así como la técnica o método de trabajo utilizados.

Como puede deducirse de lo expuesto en dicha tabla, -- existen diferencias, en ocasiones muy apreciables, entre los -- distintos valores que se toman de la bibliografía, lo cual hace que no sean una referencia del todo fiable. De cualquier modo, puede verse cómo los resultados obtenidos por nosotros, empleando el método de RINGBOM-HARJU, concuerdan muy satisfactoriamente con los datos bibliográficos calculados en condiciones experimentales parecidas a las que hemos empleado en este trabajo.

A continuación realizamos algunas consideraciones sobre los cálculos en que nos hemos basado para determinar las -- constantes de estabilidad de los complejos estudiados.

En primer lugar, veamos la pequeña influencia de la -- corrección que se hizo en el apartado III.4.4. de las constantes de hidrólisis del ion Cd(II) , en el valor de la constante -- de estabilidad de los complejos. Para ello vamos a utilizar un caso concreto que será el complejo Cd(II)-Glicocola , pudiendo -- extrapolarse las consecuencias obtenidas a todos los demás complejos que se han estudiado. Como ya se comentó oportunamente,

TABLA LIX

Constantes de estabilidad de complejos binarios del tipo Cd(II)-Aminoácidos y Cd(II)-AIDA.

(los valores que figuran en la parte superior de cada recuadro son los obtenidos en este trabajo por el método de RINGBOM-HARJU, con el electrodo de Cd(Hg) a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ y $\mu=0,1\text{M}$ con KNO_3).

L	Gli	α -Al	Ph-Al	Val	Leu	Aspa	Glu	AIDA
$\log K_{\text{Cd,L}}^{\text{CdL}}$	4,44 $\pm 0,08$	4,24 $\pm 0,05$	3,88 $\pm 0,06$	3,99 $\pm 0,07$	4,12 $\pm 0,06$	4,87 $\pm 0,05$	4,35 $\pm 0,04$	5,97 $\pm 0,04$
	4,4(153)	4,2(253)	-	4,30(259)	3,99(261)	4,37(236)	4,4(153)	5,3(153)
	4,80(248)	4,49(254)	-	3,80(260)	5,8(262)	4,39(237)	3,9(237)	5,73(220)
	3,88(249)	3,96(255)	-	4,57(245)			4,78(259)	
	4,74(245)						4,72(259)	
$\log K_{\text{Cd,2L}}^{\text{CdL}_2}$	8,17 $\pm 0,05$	7,71 $\pm 0,04$	7,33 $\pm 0,05$	7,13 $\pm 0,04$	7,70 $\pm 0,05$	8,40 $\pm 0,05$	7,42 $\pm 0,06$	
	8,2(153)	8,00(254)	7,2(258)	7,49(259)	7,37(261)	7,48(236)	7,1(153)	
	8,83(248)	7,57(255)		7,13(260)	9,4(262)	8,8(258)	7,56(259)	
	8,01(250)	7,6(252)		8,24(245)	7,8(252)	8,89(256)	7,44(259)	
	8,10(251)	7,56(256)		6,7(252)				

- (153): $T = 25^{\circ}\text{C}$; $\mu = 0,1\text{M}$.
- (220): $T = 20^{\circ}\text{C}$; $\mu = 0,1\text{M KNO}_3$; potenciometría con electrodo de vidrio.
- (236): $T = 30^{\circ}\text{C}$; $\mu = 0,1\text{M KCl}$; potenciometría con electrodo de vidrio.
- (237): $T = 25^{\circ}\text{C}$; $\mu = 0,1\text{M KCl}$; potenciometría con electrodo de vidrio.
- (245): $T = 25^{\circ}\text{C}$; $\mu = 0,01\text{M}$; potenciometría con electrodo de vidrio.
- (248): $T = 25^{\circ}\text{C}$; $\mu = \rightarrow 0$; potenciometría con electrodo de vidrio.
- (249): $T = 20^{\circ}\text{C}$; $\mu = 0,5\text{M KNO}_3$; potenciometría con electrodo de vidrio.
- (250): $T = 25^{\circ}\text{C}$; $\mu = 0,1\text{M KNO}_3$; polarografía.
- (251): $T = 20^{\circ}\text{C}$; $\mu = 0,01\text{M}$; potenciometría con electrodo de vidrio.
- (252): $T = 22^{\circ}\text{C}$; $\mu = 0,01\text{M CdSO}_4$; potenciometría con electrodo de vidrio.
- (253): $T = 25^{\circ}\text{C}$; $\mu = 0,01\text{M}$; potenciometría con electrodo de vidrio.
- (254): $T = 30^{\circ}\text{C}$; $\mu = 0,1\text{M KNO}_3$; polarografía.
- (255): $T = 25^{\circ}\text{C}$; $\mu = 0,5\text{M NaClO}_4$; rotación óptica.
- (256): $T = 30^{\circ}\text{C}$; $\mu = 1,0\text{M KNO}_3$; polarografía.
- (257): $T = 25^{\circ}\text{C}$; $\mu = 2,0\text{M KNO}_3$; polarografía.
- (258): $T = 20^{\circ}\text{C}$; $\mu = 0,005\text{ CdSO}_4$; potenciometría con electrodo de vidrio.
- (259): $T = 25^{\circ}\text{C}$; $\mu \approx 0,02\text{M}$; potenciometría con electrodo de vidrio.
- (260): $T = 25^{\circ}\text{C}$; $\mu = 4,0\text{M}$; potenciometría con electrodo de amalgama de cadmio.

(261): $T = 25^{\circ}\text{C}$; $\mu = 0,01\text{M}$; potenciometría con electrodo de vidrio.

(262): $T = 20^{\circ}\text{C}$; $\mu = 0,1\text{M KNO}_3$; electroforesis.

las constantes de formación de los complejos hidroxilados del Cd(II) tomadas de la bibliografía estaban obtenidas a 25°C y -- fuerza iónica 3M, siendo:

$$\log \beta_1 = 4,3; \log \beta_2 = 7,7; \log \beta_3 = 10,3; \log \beta_4 = 12,0$$

y por tanto, en esas condiciones resulta:

$$\alpha_{\text{Cd(OH)}} = 1 + 10^{-9,7} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{-20,3} [\text{H}^+]^{-2} + 10^{-31,7} [\text{H}^+]^{-3} + 10^{-44,0} [\text{H}^+]^{-4}$$

Una vez efectuadas las correcciones de estas constantes y que se comentaron en el apartado III.4.4., resultó que a 25°C y $\mu = 0,1\text{M}$ los valores corregidos fueron:

$$\log \beta_1 = 4,4; \log \beta_2 = 7,9; \log \beta_3 = 10,4; \log \beta_4 = 12,0$$

y por consiguiente:

$$\alpha_{\text{Cd(OH)}} = 1 + 10^{-9,6} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{-20,1} [\text{H}^+]^{-2} + 10^{-31,6} [\text{H}^+]^{-3} + 10^{-44,0} [\text{H}^+]^{-4}$$

siendo esta última expresión la utilizada en todos los cálculos efectuados en este capítulo. Si en lugar de emplear esta ecuación se tomara la expresión que contiene las constantes sin corregir, los resultados obtenidos para el complejo 1:1 Cd(II)---Glicocola serían los que se exponen en la tabla LX.

TABLA LX

Determinación potenciométrica de la constante de formación del complejo 1:1, Cd(II)-Glicocola, utilizando las constantes de formación de los complejos hidroxilados corregidas y sin corregir.

pH	pCd	$\log \alpha_{\text{Gli(H)}}$	$\log \left(\frac{[\text{CdGli}]'}{[\text{Gli}']} \right)_1$	$\log \left(\frac{[\text{CdGli}]'}{[\text{Gli}']} \right)_2$	$(\Sigma_{1:1})_1$	$(\Sigma_{1:1})_2$
7,78	3,42	1,91	-0,90	-0,89	4,43	4,44
7,95	3,46	1,74	-0,78	-0,78	4,42	4,42
8,16	3,53	1,53	-0,63	-0,63	4,43	4,43
8,33	3,59	1,37	-0,53	-0,52	4,43	4,44
8,60	3,73	1,11	-0,38	-0,38	4,46	4,46
8,83	3,85	0,91	-0,30	-0,30	4,46	4,46
9,08	3,98	0,70	-0,25	-0,23	4,43	4,45
9,29	4,12	0,54	-0,21	-0,19	4,45	4,47
9,46	4,31	0,42	-0,16	-0,14	4,57	4,59

donde $(\frac{[CdGli]'}{[Gli]'})_1$ está calculado a partir de la expresión que contiene las constantes de hidrólisis del catión metálico corregidas, y $\log (\frac{[CdGli]'}{[Gli]'})_2$ utilizando dichas constantes sin corregir. Los respectivos sumatorios llevan un subíndice que indica cual de las dos correcciones se ha empleado en la suma:

$$pCd + \log \alpha_{Gli(H)} + \log \left(\frac{[CdGli]'}{[Gli]'} \right)$$

Como puede apreciarse, el hecho de realizar los cálculos con unas u otras constantes sólo influye, para los pH más básicos, en la segunda cifra decimal (únicamente dos centésimas en este caso), lo que indica que la corrección realizada en el apartado III.4.4. sólo posee un significado teórico, pues el valor obtenido de la constante de formación apenas se ve afectado.

Como es lógico, cuando la reacción de complejación es más fuerte, es decir cuando existe menos ion cadmio libre en disolución, este tipo de corrección influye todavía menos en los resultados, pues la importancia de la variación en el valor de $[Cd^{2+}]'$ es mucho menor que cuando se trabaja con valores de pCd muy próximos a la concentración inicial de catión metálico. Esto hace que en el cálculo correspondiente a los complejos de estequiometría 1:2, el valor del término $\log(\frac{[CdL_2]'}{[L']^2})$ no varíe dependiendo de si se han empleado las constantes de hidrólisis corregidas o sin corregir.

Pasando a otro aspecto de los resultados obtenidos -- que conviene comentar, es interesante detenerse en el significado químico que poseen algunos de los puntos experimentales correspondientes a los complejos entre el Cd(II) y los aminoácidos estudiados. En efecto, consideremos como ejemplo los comple

jos Cd(II)- α -Alanina. En la determinación de la constante de estos complejos de estequiometría 1:1, se observa la existencia de puntos a valores de pH poco básicos, donde $\Sigma_{1:1}$ es menor -- que el $\log K_{Cd, \alpha-Al}^{Cd, \alpha-Al}$ (hecho que ocurre también en la mayoría de los demás complejos 1:1, Cd(II)-Aminoácido, estudiados). Ocurre que a esos valores de pH la reacción de complejación es tan poco cuantitativa que casi todo el cadmio presente en disolución se halla libre (sin complejar), por lo que los valores de pCd, que se obtienen a partir de las medidas de potencial, están --- muy cercanos al cologaritmo de la concentración inicial total -- del catión. Esto hace que, para dichos puntos, las correcciones matemáticas que están incluidas en el término $\log \frac{[L^-(Cd\alpha-Al)']}{[L^-\alpha-Al']}]$ tomen valores muy grandes, que, por -- otra parte, son poco significativos pues una pequeña variación en el valor de pCd hace que dicha corrección aumente o disminuya bruscamente. Por ejemplo, consideremos el punto de la tabla XLVII de pH = 7,51 donde pCd = 3,32, $\log \frac{[L^-(Cd\alpha-Al)']}{[L^-\alpha-Al']}] = -1,70$ y $\Sigma_{1:1} = 3,98$. Si en lugar de pCd = 3,32 tomásemos --- pCd = 3,33 (recuérdese que la máxima precisión de la lectura -- del potencial es de 0,5 mV, lo que afecta a 0,02 unidades de -- pCd) el $\log \frac{[L^-(Cd\alpha-Al)']}{[L^-\alpha-Al']}]$ es igual a -1,50 con lo -- que $\Sigma_{1:1}$ sería igual a 4,19, valor ya muy próximo al que se -- obtiene para $\log K_{Cd, \alpha-Al}^{Cd, \alpha-Al}$. Este ejemplo da idea del nulo significado analítico que poseen estos puntos, ya que las correcciones matemáticas son tan grandes que se logran valores de $\Sigma_{1:1}$ sin ninguna fiabilidad, debido, como ya se ha señalado, a la -- bajísima constante condicional de estabilidad del complejo en -- esos valores de pH, que hace que la reacción esté muy poco desplazada hacia la formación del complejo. Una consideración análoga puede hacerse cuando esos mismos puntos tengan valores de

$\Sigma_{1:1}$ mayores que el logaritmo de la constante de formación -- del complejo que se está estudiando, puesto que tampoco deben -- asignarse a ningún fenómeno químico. Tomemos como ejemplo el ca -- so del complejo 1:1, Cd(II)-Valina donde estos puntos tienen -- valores superiores a $\log K_{CdVal}^{Cd,Val}$. Si se considera el punto de -- pH = 7,40 donde pCd = 3,34, $\log (\frac{[CdVal]^-}{[Val]^-}) = -1,36$ y $\Sigma_{1:1} = 4,20$, y tomamos como pCd = 3,33 entonces el $\log --- (\frac{[CdVal]^-}{[Val]^-}) = -1,49$ y $\Sigma_{1:1} = 4,06$. En estos casos es más importante aún no considerar estos puntos donde pCd $\propto - \approx -\log C_{Cd}$, ya que si no se hace así, puede cometerse el error de confundirlos como pertenecientes a una posible rama ácida co -- rrespondiente a un complejo ternario CdLH que en realidad no -- existe.

Cuando se pasa al estudio de complejos de estequiome -- tría 1:2 Cd(II)-Aminoácidos ocurre un fenómeno parecido. Se ob -- tienen puntos experimentales de valor de $\Sigma_{1:2}$ inferiores al -- $\log K_{CdL_2}^{Cd,2L}$ (caso del complejo Cd(α -Al)₂) o bien superiores a él (por ejemplo Cd(Gli)₂ o Cd(Val)₂), en una zona de pH tal que la reacción de complejación es muy poco cuantitativa, adquiriendo las correcciones matemáticas correspondientes una importancia -- muy grande en el valor de $\Sigma_{1:2}$, lo que falsea, en consecuen -- cia, el verdadero significado de tales puntos. Vamos a poner -- dos ejemplos que sin duda clarifican este extremo.

Consideremos primero el complejo 1:2, Cd(II)- α -Alani -- na (apartado III.4.4.3.2.), y tomemos de la tabla XLVIII los puntos de pH = 7,17 y 7,41, donde pCd = 3,42 y 3,51 respectiva -- mente. En el primero el cociente $(\frac{[Cd\alpha-Al_2]^-}{[\alpha-Al]^-^2})$ re -- sulta ser un número negativo, por lo que no puede hallarse su -- logaritmo, y esto lo hemos significado en la tabla atribuyéndole un valor infinito a dicho término, mientras que en el segun --

do, el logaritmo tiene un valor de -1,19. Si, tomando los datos experimentales de la tabla mencionada, hacemos los cálculos como si se determinara la constante del complejo 1:1, ocurre que $\log \left(\frac{[\text{Cd}\alpha\text{-Al}]'}{[\alpha\text{-Al}']}\right) = -1,92$ para $\text{pH} = 7,17$, y -1,72 para $\text{pH} = 7,41$, y por tanto si calculamos $\Sigma_{1:1}$ como:

$$\Sigma_{1:1} = \text{pCd} + \log \alpha_{\alpha\text{-Al}(\text{H})} + \log \left(\frac{[\text{Cd}\alpha\text{-Al}]'}{[\alpha\text{-Al}']}\right)$$

resulta ser 4,20 para el primer punto, y 4,25 para el segundo. Como puede apreciarse, estos valores coinciden con el log $\frac{K_{\text{Cd},\alpha\text{-Al}}}{K_{\text{Cd}\alpha\text{-Al}}}$ calculado en el apartado III.4.4.3.1., lo cual parece indicar que, en las condiciones experimentales utilizadas para calcular la estabilidad del complejo 1:2 (exceso de ligando de 20 veces), y en esos puntos, donde la formación de este complejo aún no es cuantitativa, se forma el complejo de estequiometría 1:1 primero, para irse desplazando hacia la formación del 1:2 cuando aumenta el pH (zona donde obtenemos el "palier" de $\Sigma_{1:2}$ constante). En realidad lo que ocurre es que la complejación es tan pequeña a esos valores de pH que muy bien puede producirse la formación del complejo 1:1 gracias al exceso existente de ligando. De cualquier modo, todos los resultados que surjan de los cálculos que se lleven a cabo en esa zona deben tomarse con ciertas reservas, ya que una pequeña variación del potencial puede hacer variar bastante el valor del sumatorio que determinemos, y por tanto no deben tomarse como puntos significativos.

El segundo ejemplo consiste en analizar la rama ascendente que aparece en el caso del complejo 1:2, Cd(II)-Glicocola (apartado III.4.4.2.2.). En efecto, como ya se comentó en dicho apartado, surge hacia valores de pH menos básicos una rama de -

puntos experimentales que parece indicar la existencia de un -- complejo del tipo $\text{Cd}(\text{Gli})_2\text{H}$, cuya formación no considerabamos, ya que esos puntos no eran muy fiables, es decir eran puntos no característicos. Tomemos los dos primeros puntos de la tabla -- XLVI, $\text{pH} = 6,53$ y $\text{pH} = 6,75$, donde $\text{pCd} = 3,39$ y $3,44$ respectivamente y $\log \left(\frac{[\text{CdGli}_2]'}{[\text{Gli}]'^2} \right)$, $-0,88$ y $-0,69$ también -- respectivamente. Si las medidas de potencial que se llevaron a cabo en tales puntos fueran $0,5$ mV más pequeñas (máxima preci-- sión que alcanza el milivoltímetro de trabajo), tendríamos un $\text{pCd} = 3,37$ para $\text{pH} = 6,53$, y de $3,42$ para $\text{pH} = 6,75$. Calculando el término $\left(\frac{[\text{CdGli}_2]'}{[\text{Gli}]'^2} \right)$ a partir de estos dos valo-- res de pCd (apartado II.2.1.2.1. de la parte teórica), se obtie-- ne en ambos casos un número negativo, por lo que no puede calcu-- larse su logaritmo, y entonces la corrección sería infinita, lo que indica el significado analítico prácticamente nulo de di--- chos puntos. En resumen, concluiremos diciendo que, debido al es-- caso complejamiento existente en los medios menos básicos (poca cuantitatividad de la reacción), hemos considerado los puntos -- experimentales en esa zona de pH como no característicos de los sistemas estudiados, y, por tanto no significativos como para -- extraer conclusiones (y mucho menos conclusiones cuantitativas) de ellos.

Un poco diferentes son los casos de los complejos 1:2 de $\text{Cd}(\text{II})$ con Acido Aspártico y Acido Glutámico, pues con estos dos complejantes, aún a valores de pH poco básicos, la concen-- tración de ion cadmio libre en disolución no es tan grande como en el caso de los demás aminoácidos, lo que hace sospechar que para estos dos ligandos sí es posible la existencia de comple-- jos ternarios ácidos del tipo CdL_2H . De todos modos, no hemos -- comprobado su existencia pues para ello habría que haber estu--

diado puntos a pH aún más ácidos, lo que hubiera hecho que nos adentráramos en la zona donde las correcciones matemáticas fueran cada vez más importantes, y por tanto los puntos cada vez menos significativos.

Es posible que la existencia de puntos no característicos en las series de medidas correspondientes a los complejos 1:2, pudiera evitarse utilizando un exceso aún mayor de ligando con respecto al catión metálico (por ejemplo 100 veces). Con ello favoreceríamos la formación del complejo por simple efecto de ion común, lo que se traduciría en valores de pCd mayores, y por tanto en una menor importancia de las correcciones matemáticas consecuentes. Si no se ha llevado a cabo esto en nuestro estudio ha sido porque en muchos casos de los estudiados se tienen referencias bibliográficas donde aparecen complejos de estequiometría 1:3 (si bien las K_{CdL_2} son muy pequeñas), y entonces un exceso muy grande de ligando podría dar lugar a cierta formación de esos complejos, lo que haría que el valor de la constante obtenida fuese algo erróneo. De cualquier modo, la razón fundamental es que trabajando en las condiciones de experimentación expuestas en los apartados correspondientes, no existe ningún problema para calcular las constantes de estabilidad de los complejos de $Cd(II)$ con los aminoácidos empleados (tanto del 1:1 como del 1:2), siendo éste el objetivo principal del presente trabajo.

Otro punto interesante que debe comentarse es la posible influencia de la formación de complejos de estequiometría 1:2 sobre los cálculos correspondientes a la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos 1:1. Si bien la relación de concentraciones molares entre el catión y el ligando utilizada ha sido siempre de 1/2, y esto implica que dicha

influencia de los quelatos biligandos sobre las constantes de los complejos 1:1 debe resultar despreciable, hemos considerado de interés tomar algunos ejemplos que puedan ilustrar este punto. Así, hemos tenido en cuenta el hecho anterior en el caso del complejo 1:1, Cd(II)-AIDA, considerado como complejo principal en este trabajo. Para ello se ha calculado el término $\log \left(\frac{[CdAIDA]'}{[AIDA]'} \right)$ a partir de las ecuaciones:

$$[CdAIDA]' = \frac{V_i}{V_t} C_{Cd} - [Cd]' - [CdAIDA_2]'$$

y

$$[AIDA]' = \frac{V_i}{V_t} (C_{AIDA} - C_{Cd}) + [Cd]' - [CdAIDA_2]'$$

y se ha tomado de la bibliografía la constante $\log K_{Cd(AIDA)_2}^{Cd,2AIDA}$ como 10,19 (220)

Los resultados obtenidos, a partir de los datos experimentales de la tabla XLIV, empleando este tipo de correcciones para tres puntos significativos de la determinación de la constante $K_{CdAIDA}^{Cd,AIDA}$ han sido:

pH	pCd	$\log \alpha_{AIDA(H)}$	$\log \left(\frac{[CdAIDA]'}{[AIDA]'} \right)$	$\approx_{1:1}$
5,70	3,15	3,63	-0,81	5,97
6,50	3,46	2,83	-0,34	5,95
7,67	4,32	1,67	-0,06	5,93

Como puede apreciarse, los valores obtenidos de $\approx_{1:1}$

son prácticamente iguales a los conseguidos sin introducir el término $\frac{[\text{CdAIDA}_2]'}{[\text{AIDA}']}$, correspondiente a la formación del complejo biligando, en el cálculo de $\log \left(\frac{[\text{CdAIDA}]'}{[\text{AIDA}']} \right)$, por lo que puede decirse que la corrección derivada de la posible formación del complejo 1:2 es completamente despreciable, y no es necesario tomarla en consideración para este caso, pues cae perfectamente dentro de la precisión con que puede calcularse la constante de estabilidad buscada.

Un estudio análogo se ha efectuado con los complejos de Cd(II) y Glicocola, como ejemplo para los sistemas de este tipo con aminoácidos, donde ocurre que $K_{\text{CdL}}^{\text{Cd,L}}$ es solamente un poco mayor que $K_{\text{CdL}_2}^{\text{CdL,L}}$, y por tanto la formación de los complejos biligandos debe influir más fuertemente en la constante del complejo 1:1, que cuando la diferencia de estabilidades entre los complejos sucesivos es más acusada. Si tomamos como valor de $\log K_{\text{Cd(Gli)}_2}^{\text{Cd,2Gli}} = 8,17$ (valor obtenido en el apartado III.4.4.2.2.), tendremos que calculando el término $\log \left(\frac{[\text{CdGli}]'}{[\text{Gli}']} \right)$ introduciendo $\frac{[\text{CdGli}_2]'}{[\text{Gli}']}$, a partir de los datos experimentales de la tabla XLV, obtenemos los resultados siguientes para algunos puntos significativos de dicha tabla.

pH	pCd	$\log \alpha_{\text{Gli(H)}}$	$\log \left(\frac{[\text{CdGli}]'}{[\text{Gli}']} \right)$	$\approx_{1:1}$
7,63	3,39	2,05	-1,05	4,39
8,16	3,53	1,53	-0,68	4,38
8,83	3,85	0,91	-0,39	4,37

Como puede verse la constante de formación del complejo 1:1 queda rebajada, introduciendo el término $\frac{[\text{CdGli}_2]'}{[\text{Gli}]}$, en

0,06 unidades de logaritmo, lo cual cae dentro de la precisión con que puede calcularse esa constante. Por otra parte, la introducción de un nuevo término corrector hace que la importancia de las correcciones matemáticas correspondientes al complejo en estudio se vea aumentada, con la consiguiente pérdida de significado químico para los puntos experimentales en que tal corrección sea muy grande, como ya se ha discutido en todo el presente capítulo. Esto hace que exista la posibilidad de que, tomando en consideración este tipo de correcciones, se esté cometiendo un error mayor que el que se quería evitar introduciendo el sumando $[L^-(CdL_2)']$ en las ecuaciones del balance de masas, por lo que se ha decidido, a la vista de la concordancia más que aceptable de los valores obtenidos por nosotros con los bibliográficos, no introducir estas correcciones correspondientes a la posible formación del complejo biligando en el cálculo de la constante de los complejos de estequiometría 1:1.

Un hecho que apoya esta decisión es la existencia, para todos los casos estudiados de complejos 1:1, de una zona de pH suficientemente amplia donde $\alpha_{1:1}$ permanece constante (zona válida para el cálculo de la constante de estabilidad del complejo), habiéndose obtenido $\alpha_{1:1}$ mediante la suma de $pCd + \log \alpha_{L(H)} + \log ([L^-(CdL)'] / [L'])$ donde:

$$\log \left(\frac{[L^-(CdL)']}{[L']} \right) = \log \left(\frac{\frac{V_i}{V_t} C_{Cd} - [L^-Cd']}{\frac{V_i}{V_t} (C_L - C_{Cd}) + [L^-Cd']} \right)$$

es decir, donde no se ha tenido en cuenta $[L^-(CdL_2)']$. Parece -

lógico pensar que si la importancia de este término fuera grande, a medida que el pH aumentara el valor de $\Sigma_{1:1}$ no debería de permanecer constante, pues, como es sabido, al aumentar el pH existe mayor concentración de ligando libre y por tanto se ve favorecida la formación del complejo 1:2, lo que haría que el $\log ([\text{CdL}]/[\text{L}])$ calculado sin tener en cuenta $[\text{CdL}_2]$ fuera cada vez más erróneo a medida que se estuviera a valores de pH más básicos, y por consiguiente los valores de $\Sigma_{1:1}$ definirían mal un "palier" paralelo al eje de abscisa. En la práctica puede comprobarse que esto no es así para todos los casos estudiados, lo que apoya la decisión de tomar como válidos los valores de las constantes obtenidas sin considerar esas correcciones.

Debe señalarse también que las series de medidas efectuadas para determinar las constantes de formación de los complejos 1:1, se han llevado a cabo siempre con una relación de concentraciones molares de:

$$\frac{C_{\text{Cd}}}{C_{\text{L}}} = \frac{1}{2}$$

pero sin tener que operar con una C_{Cd} constante, es decir, se ha comprobado que se obtienen resultados idénticos trabajando con $C_{\text{Cd}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ y $C_{\text{L}} = 10^{-3} \text{ M}$ como por ejemplo con $C_{\text{Cd}} = 10^{-3} \text{ M}$ y $C_{\text{L}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, lo que indica que la constante de estabilidad determinada no depende de la concentración inicial de catión metálico utilizada, siempre que se cumpla la relación $C_{\text{Cd}}/C_{\text{L}} = 1/2$.

III.4.6.- Determinación de constantes de formación de complejos de ligando mixto Cd(II)-Acido iminodiacético (AIDA)--Aminoácidos.

En este apartado van a estudiarse los complejos de li gando mixto formados por el Cd(II), el ácido iminodiacético co- mo complejante principal, y todos los aminoácidos estudiados en los apartados anteriores como ligandos secundarios.

Como se va a comprobar en los estudios subsiguientes se obtienen en todos los casos complejos de estequiometría --- 1:1:1. Debido a que la estequiometría del complejo principal, - Cd(II)-AIDA, es 1:1, se han empleado para todos los estudios di- soluciones donde el catión metálico y el AIDA están en una rela- ción de concentraciones molares de $C_{Cd}/C_{AIDA} = 1/2$, mientras -- que el ligando secundario se halla presente en un exceso sufi-- ciente para poder conseguir puntos experimentales donde la con- centración de aminoácido libre sea grande, pero sin que ésta -- llegue a influir en la fuerza iónica, mantenida constante a -- 0,1M con KNO_3 en todos los casos.

Como es lógico, en todos los complejos mixtos que se estudien van a utilizarse las mismas constantes de disociación ácida que se emplearon en la determinación de las constantes de estabilidad de los diferentes complejos Cd(II)-aminoácidos y, - naturalmente los distintos valores del coeficiente ----- $\alpha_{Cd(OH, Aminoácido)}$ serán calculados a partir de los valores de éstas últimas constantes, obtenidas por nosotros según el méto- do de RINGBOM-HARJU, en apartados anteriores.

III.4.6.1.- Complejos Cd(II)-Acido iminodiacético (AIDA)-Glico- cola.

En las condiciones experimentales de $25^{\circ}C$ y $\mu = 0,1 M$ (KNO_3) los cologarismos de las constantes de disociación sucesi- vas de la glicocola son (238):

2,33; 9,68

mientras que las constantes de formación de los complejos ----
Cd(II)-Glicocola, obtenidas en el apartado III.4.4.2., en las -
mismas condiciones de experimentación, son:

$$\log K_{CdGli}^{Cd,Gli} = 4,44 \quad ; \quad \log K_{Cd(Gli)_2}^{Cd,2Gli} = 8,17$$

Las concentraciones molares elegidas para llevar a cabo el estudio de los complejos de ligando mixto han sido:

$$C_{Cd} = 5 \cdot 10^{-4} M; \quad C_{AIOA} = 10^{-3} M; \quad C_{Gli} = 2 \cdot 10^{-2} M$$

En estas condiciones, existe en solución un exceso de ligando secundario, con respecto a la concentración de ion --- Cd(II), suficiente como para suponer, sin cometer ningún error apreciable, que la suma de todas las concentraciones de los posibles complejos que con Cd(II) forme el ligando secundario --- (tanto complejos binarios como de ligando mixto) es desprecia--ble frente a las concentraciones de las especies protonadas del aminoácido, y por tanto, puede escribirse que:

$$C_{Gli} \frac{V_i}{V_t} = [^{-}Gli] (1 + 10^{9,68} [^{-}H^{+}] + 10^{12,01} [^{-}H^{+}]^2)$$

donde $[^{-}Gli]$ representa la concentración de aminoácido libre - (sin protonar). A partir de los valores de $[^{-}Gli]$, para los diferentes pH, puede calcularse $\alpha_{Cd(OH,Gli)}$ mediante la ecua---ción:

$$\alpha_{\text{Cd(OH,Gli)}} = 1 + \sum_j K_{\text{Cd(OH)}}^{\text{Cd, -jH}} [\text{H}^+]^{-j} + \sum_n K_{\text{Cd(Gli)}}^{\text{Cd, nGli}} [\text{Gli}]^{-n}$$

Sustituyendo en esta expresión los valores conocidos de las diferentes constantes, se tiene que:

$$\alpha_{\text{Cd(OH,Gli)}} = 1 + 10^{-9,6} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{-20,1} [\text{H}^+]^{-2} + 10^{-31,6} [\text{H}^+]^{-3} + 10^{-44,0} [\text{H}^+]^{-4} + 10^{4,44} [\text{Gli}] + 10^{8,17} [\text{Gli}]^2$$

Valorando con KOH de concentración adecuada una disolución con la composición descrita, y midiendo el potencial que adopta el electrodo de Cd(Hg), previamente calibrado, a distintos valores de pH, se han obtenido los resultados experimentales expuestos en la tabla LXI.

En la figura 60 se han representado los puntos experimentales de coordenadas Σ_M y pGli, siendo:

$$\Sigma_M = \text{pCd} + \log \alpha_{\text{AIDA(H)}} + \log \left(\frac{[\text{CdAIDA}]'}{[\text{AIDA}']} \right)$$

y donde $\alpha_{\text{AIDA(H)}}$ ha sido calculado, al igual que en el apartado III.4.4.1., mediante la ecuación:

$$\alpha_{\text{AIDA(H)}} = 1 + 10^{9,33} [\text{H}^+] + 10^{11,91} [\text{H}^+]^2$$

El análisis de la curva definida por los puntos experimentales Σ_M y pGli, permite deducir la existencia de un único complejo mixto CdAIDAGli de estequiometría 1:1:1.

La abscisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (-1) con la recta paralela al eje de absc

TABLA LXI

Determinación de la constante de formación de los complejos de ligando mixto Cd(II)-AIDA-Glicocola, a partir de medidas de pCd y de pH.

(50 ml de solución donde $C_{Cd}=5 \cdot 10^{-4}M$, $C_{AIDA}=10^{-3}M$, $C_{Gli}=2 \cdot 10^{-2}M$, $\mu=0,1M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pCd	$\log \alpha_{I(H)}$	$\log \left(\frac{[CdI]^-}{[I]^-} \right)$	Σ_M	pGli
0,42	5,93	-578	3,46	3,40	-0,88	5,98	5,45
0,48	6,08	-579,5	3,51	3,25	-0,78	5,98	5,30
0,56	6,32	-582,5	3,61	3,01	-0,64	5,98	5,06
0,66	6,59	-587,5	3,78	2,74	-0,47	6,05	4,79
0,78	6,86	-594	4,00	2,47	-0,36	6,11	4,53
0,88	7,07	-600	4,20	2,26	-0,31	6,15	4,32
1,00	7,27	-606,5	4,42	2,06	-0,28	6,20	4,12
1,14	7,47	-614	4,68	1,87	-0,25	6,30	3,92
1,30	7,66	-621,5	4,93	1,68	-0,24	6,37	3,73
1,58	7,91	-632,5	5,31	1,44	-0,23	6,52	3,49
1,86	8,09	-641	5,59	1,26	-0,23	6,62	3,32
2,32	8,31	-651,5	5,95	1,06	-0,23	6,78	3,11
2,96	8,50	-661	6,27	0,89	-0,24	6,92	2,93
3,82	8,71	-671	6,61	0,71	-0,25	7,07	2,75
5,00	8,90	-679	6,88	0,57	-0,27	7,18	2,59
6,46	9,10	-688	7,19	0,43	-0,28	7,34	2,43
8,22	9,31	-696	7,46	0,31	-0,30	7,47	2,29
10,00	9,50	-702	7,66	0,22	-0,31	7,57	2,18

I = AIDA

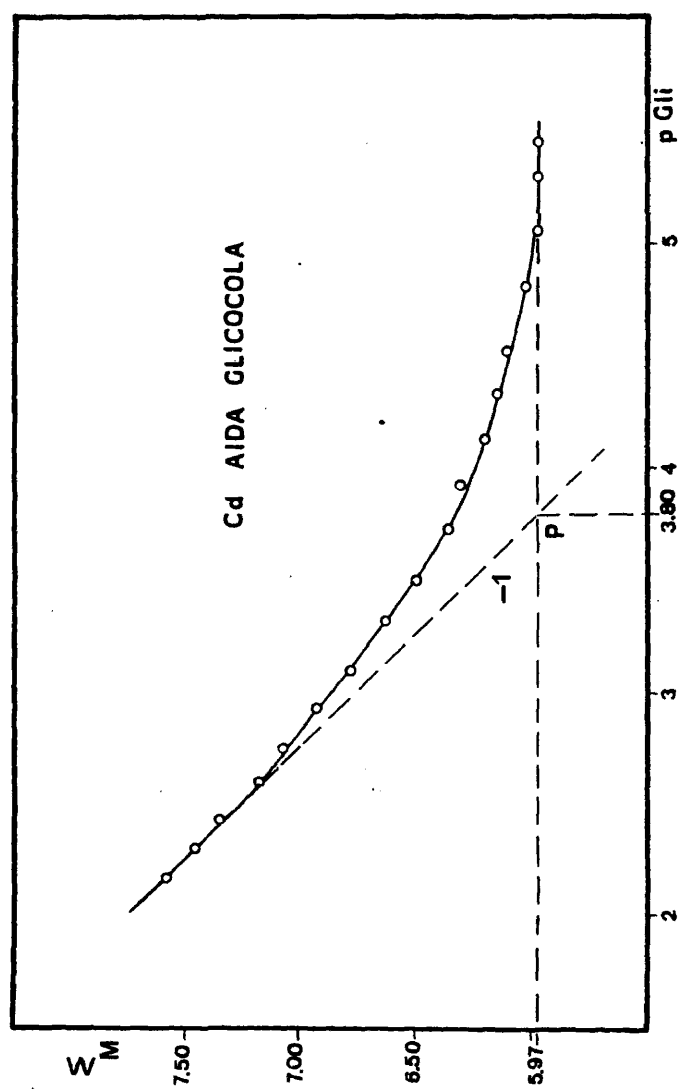


Fig.60.- Determinación de constantes de estabilidad de complejos de ligando mixto Cd(II)-AIDA-Glicocola, mediante medidas de potencial y de pH.

sas de ordenada $\log K_{\text{CdAIDA}}^{\text{Cd,AIDA}}$ (es decir 5,97), es igual al $\log K_{\text{CdAIDA,Gli}}^{\text{CdAIDA,Gli}}$:

$$\log K_{\text{CdAIDA,Gli}}^{\text{CdAIDA,Gli}} = 3,80$$

Aplicando a este caso el método matemático de determinación de constantes de formación de complejos mixtos (apartado II.2.1.4.2. de la parte teórica), mediante el cálculo de $\log K_{\text{CdAIDA,Gli}}^{\text{CdAIDA,Gli}}$ en un intervalo adecuado de pGli , a partir de los datos experimentales de la tabla LXI y de la fórmula:

$$K_{\text{CdAIDA,Gli}}^{\text{CdAIDA,Gli}} = \frac{\alpha_{\text{CdAIDA(H,OH,Gli)}}^{-1}}{[\text{Gli}]}$$

ya que, en todo el intervalo de pH estudiado, no se han detectado complejos ternarios del tipo CdAIDAH ni CdAIDAOH , y calculando el coeficiente $\alpha_{\text{CdAIDA(H,OH,Gli)}}$ mediante la expresión:

$$\log \alpha_{\text{CdAIDA(H,OH,Gli)}} = \text{pCd} + \log \alpha_{\text{AIDA(H)}} + \log \left(\frac{[\text{(CdAIDA)}']}{[\text{AIDA}']} \right) - \log K_{\text{CdAIDA}}^{\text{Cd,AIDA}}$$

se han obtenido los resultados que aparecen en la tabla LXII.

Como puede apreciarse en dicha tabla se obtiene un valor medio de $\log K_{\text{CdAIDA,Gli}}^{\text{CdAIDA,Gli}}$ de 3,78, el cual coincide sensiblemente con el determinado mediante el método gráfico utilizado anteriormente.

La ecuación de la curva $\Sigma_M = f(\text{pGli})$, calculada según los valores determinados en los apartados precedentes, es:

$$\bar{M}_M = 5,97 + \log (1 + 10^{3,80} \angle^{-G_{Li}}_7) = f(pG_{Li})$$

TABLA LXII

Determinación por cálculo matemático de la constante $K_{CdAIDA,Gli}$, a partir de los datos experimentales de la tabla - LXI.

pH	pGli	$\log K_{CdAIDA,Gli}$ $K_{CdAIDAGli}$
8,71	2,75	3,81
8,90	2,59	3,77
9,10	2,43	3,78
9,31	2,29	3,78
9,50	2,18	3,77

Cinco determinaciones consecutivas por el método gráfico de la constante de formación de este complejo mixto han -- arrojado los siguientes resultados:

Serie nº	$\log K_{CdAIDA,Gli}$ $K_{CdAIDAGli}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	3,80				
2	3,75				
3	3,80	3,80	0,036	0,016	$3,80 \pm 0,05$
4	3,78				
5	3,85				

con un intervalo de confianza del 95% ($t = 2,776$).

Considerando la imprecisión con que se ha obtenido el

complejo 1:1, Cd(II)-AIDA, y calculando el error global de esta determinación, se obtiene un resultado de:

$$\log K_{\text{CdAIDA,Gli}}^{\text{CdAIDA,Gli}} = 3,80 \pm 0,09$$

III.4.6.2.- Complejos Cd(II)-Acido iminodiacético (AIDA)- α -Alanina.

Los cologarismos de las constantes de disociación sucesivas de la α -Alanina son, a 25°C y fuerza iónica 0,1M (167) (apartado III.4.4.3.):

$$2,36; 9,87$$

Los logaritmos de las constantes de formación de los complejos 1:1 y 1:2, Cd(II)- α -Alanina, calculados en los apartados III.4.4.3.1. y III.4.4.3.2., son, en las mismas condiciones de trabajo:

$$\log K_{\text{Cd}\alpha\text{-Al}}^{\text{Cd},\alpha\text{-Al}} = 4,24 \quad ; \quad \log K_{\text{Cd}(\alpha\text{-Al})_2}^{\text{Cd},2\alpha\text{-Al}} = 7,71$$

Las concentraciones molares iniciales empleadas para llevar a cabo el estudio de este sistema han sido:

$$C_{\text{Cd}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{M}; \quad C_{\text{AIDA}} = 10^{-3} \text{M}; \quad C_{\alpha\text{-Al}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

En estas condiciones, y siguiendo los principios expuestos en el apartado anterior para el sistema Cd(II)-AIDA-Glicocola, pueden utilizarse las ecuaciones siguientes:

$$C_{\alpha-Al} \frac{V_i}{V_t} = [\alpha-Al](1 + 10^{9,87} [H^+] + 10^{12,23} [H^+]^2)$$

y

$$\alpha_{Cd(OH, \alpha-Al)} = 1 + 10^{-9,6} [H^+]^{-1} + 10^{-20,1} [H^+]^{-2} + 10^{-31,6} [H^+]^{-3} + \\ + 10^{-44,0} [H^+]^{-4} + 10^{4,24} [\alpha-Al] + 10^{7,71} [\alpha-Al]^2$$

donde $[\alpha-Al]$ representa la concentración en disolución de la forma menos protonada de este aminoácido.

Valorando una disolución de este tipo, y midiendo el potencial con el electrodo indicador de Cd(Hg) a diferentes valores de pH, se obtienen los resultados recopilados en la tabla LXIII.

Los puntos experimentales de coordenadas ξ_M y $p\alpha-Al$ se han representado en la figura 61, donde:

$$\xi_M = pCd + \log \alpha_{AIDA(H)} + \log \left(\frac{[CdAIDA']}{[AIDA']} \right)$$

La curva definida por dichos puntos permite concluir que se forma un único complejo mixto de estequiometría 1:1:1.

El valor de $\log K_{CdAIDA, \alpha-Al}^{CdAIDA, \alpha-Al}$ viene dado por la abscisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (-1) con la paralela al eje de abscisas cuya ordenada es $-\log K_{CdAIDA}^{Cd, AIDA}$, es decir 5,97, luego:

$$\log K_{CdAIDA, \alpha-Al}^{CdAIDA, \alpha-Al} = 3,57$$

El valor de esta constante puede determinarse asímis-

TABLA LXIII

Determinación potenciométrica, por el método de RING-BOM-HARJU, de la constante de formación del complejo mixto ---- Cd(II)-AIDA- α -Alanina.

(50 ml de solución donde $C_{Cd}=5.10^{-4}M$, $C_{AIDA}=10^{-3}M$, $C_{\alpha-Al}=0,025M$, $\mu=0,1M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pCd	$\log \alpha_{I(H)}$	$\log \left(\frac{[CdI]'}{[I']} \right)$	Σ_M	p α -Al
0,62	6,09	-579	3,49	3,24	-0,76	5,97	5,39
0,72	6,37	-582	3,59	2,96	-0,58	5,97	5,11
0,86	6,64	-586	3,73	2,69	-0,45	5,97	4,84
1,02	6,91	-591,5	3,92	2,42	-0,34	6,00	4,57
1,18	7,14	-597,5	4,12	2,19	-0,26	6,05	4,34
1,34	7,33	-603	4,31	2,00	-0,22	6,09	4,15
1,50	7,51	-609	4,51	1,83	-0,19	6,15	3,98
1,74	7,73	-616,5	4,76	1,61	-0,18	6,19	3,76
2,02	7,90	-623,5	5,00	1,45	-0,16	6,29	3,59
2,44	8,11	-632,5	5,31	1,25	-0,15	6,41	3,39
3,04	8,32	-642	5,63	1,05	-0,15	6,53	3,19
3,84	8,52	-651	5,93	0,87	-0,15	6,65	3,00
4,96	8,71	-660	6,24	0,71	-0,15	6,80	2,83
6,58	8,91	-669	6,54	0,56	-0,16	6,94	2,66
8,84	9,11	-677	6,81	0,42	-0,18	7,05	2,50
11,38	9,30	-684,5	7,07	0,32	-0,19	7,20	2,36
14,56	9,51	-691,5	7,31	0,22	-0,21	7,32	2,23
18,10	9,71	-697,5	7,51	0,15	-0,23	7,43	2,12
21,14	9,91	-702	7,66	0,10	-0,25	7,51	2,04

I = AIDA

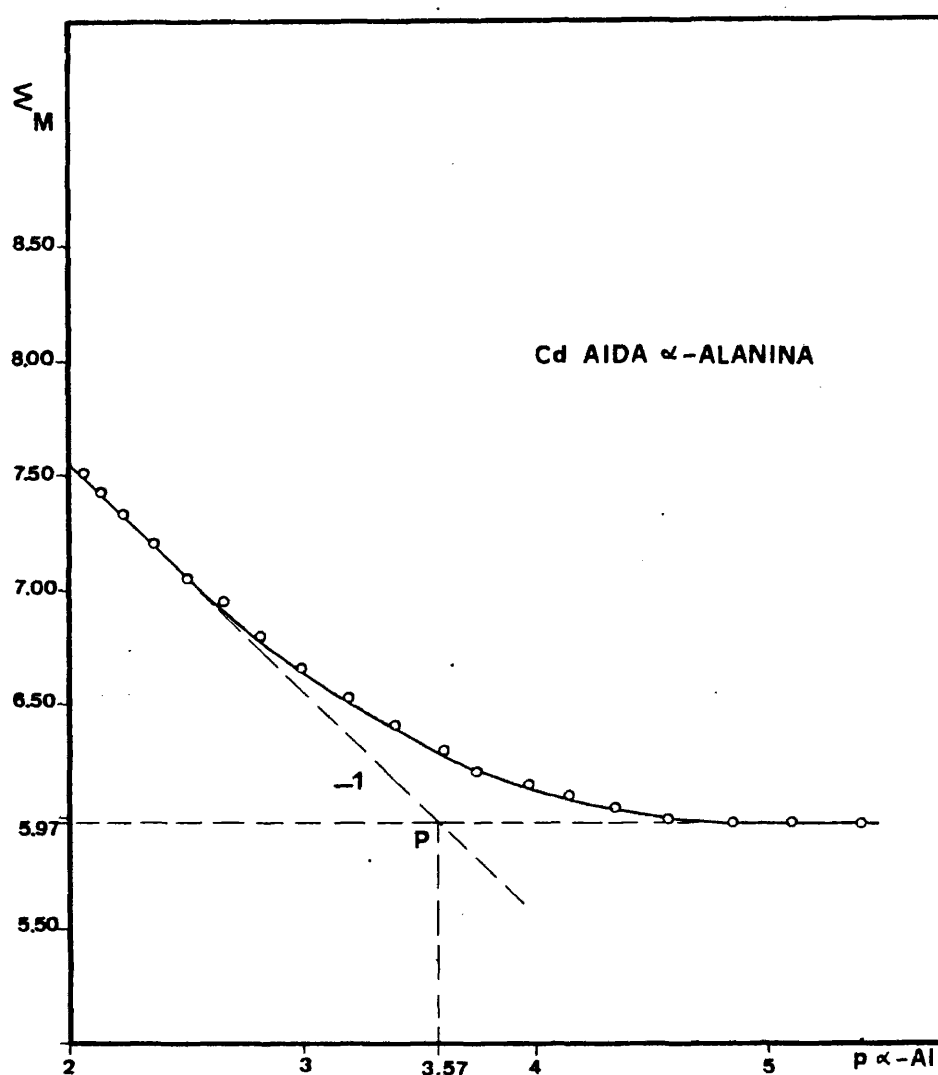


Fig.61.—Determinación de constantes de estabilidad de complejos de ligando mixto Cd(II)-AIDA- α -Alanina, mediante medidas de potencial y de pH.

mo por cálculo matemático, según se explicó en la parte teórica, y del mismo modo a cómo se ha aplicado para el complejo ----- Cd(II)-AIDA-Glicocola en el apartado anterior. Los resultados - obtenidos por este procedimiento se encuentran en la tabla --- LXIV.

TABLA LXIV

Determinación mediante cálculo matemático de la constante $K_{CdAIDA, \alpha-A1}$, a partir de los datos experimentales de la tabla LXIII.

pH	$p \alpha-A1$	$\log K_{CdAIDA, \alpha-A1}$
9,11	2,50	3,54
9,30	2,36	3,56
9,51	2,23	3,56
9,71	2,12	3,57
9,91	2,04	3,57

El valor medio obtenido en la zona de pH estudiada es 3,56 que, como se aprecia, coincide plenamente con el determinado gráficamente.

La ecuación teórica de la curva $\Sigma_M = f(p \alpha-A1)$ calculada según los valores de las constantes determinadas anteriormente es:

$$\Sigma_M = 5,97 + \log (1 + 10^{3,57} [\alpha-A1]) = f(p \alpha-A1)$$

Una serie de cinco determinaciones gráficas de $\log K_{\text{CdAIDA}, \alpha\text{-Al}}$ ha proporcionado los siguientes resultados:

Serie nº	$\log K_{\text{CdAIDA}, \alpha\text{-Al}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	3,57				
2	3,58				
3	3,53	3,57	0,038	0,017	$3,57 \pm 0,05$
4	3,55				
5	3,63				

con un intervalo de confianza del 95% ($t = 2,776$).

Si se considera la imprecisión con la que viene afectada el valor de $\log K_{\text{Cd,AIDA}}$, el límite de confianza global será:

$$\log K_{\text{CdAIDA}, \alpha\text{-Al}} = 3,57 \pm 0,09$$

III.4.6.3.- Complejos Cd(II)-Acido iminodiacético (AIDA)- β -Fenilalanina.

Los cologarismos de las constantes de disociación de la β -Fenilalanina a 25°C y fuerza iónica 0,1M son (ver apartado III.4.4.4.):

1,83; 9,13

Los valores de los logaritmos de las constantes de formación de los complejos que forma este aminoácido con los iones Cd(II), calculados en los apartados III.4.4.4.1. y III.4.4.2., son, en las mencionadas condiciones experimentales:

$$\log K_{\text{CdPh-Al}}^{\text{Cd,Ph-Al}} = 3,88 \quad ; \quad \log K_{\text{Cd(Ph-Al)}_2}^{\text{Cd,2Ph-Al}} = 7,33$$

Se han escogido como concentraciones molares iniciales del catión metálico y de ambos ligandos:

$$C_{\text{Cd}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}; \quad C_{\text{AIDA}} = 10^{-3} \text{ M}; \quad C_{\text{Ph-Al}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Con estos datos, y en estas condiciones experimentales, puede escribirse que:

$$C_{\text{Ph-Al}} \frac{V_i}{V_t} = [\text{Ph-Al}] (1 + 10^{9,13} [\text{H}^+] + 10^{10,96} [\text{H}^+]^2)$$

y

$$\alpha_{\text{Cd(OH,Ph-Al)}} = 1 + 10^{-9,6} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{-20,1} [\text{H}^+]^{-2} + 10^{-31,6} [\text{H}^+]^{-3} + 10^{-44,0} [\text{H}^+]^{-4} + 10^{3,88} [\text{Ph-Al}] + 10^{7,33} [\text{Ph-Al}]^2$$

Midiendo el potencial de este sistema, a diferentes valores de pH, con el electrodo indicador de Cd(Hg), cuando se valora, en este caso, con HNO_3 de concentración adecuada, se han obtenido los resultados dados en la tabla LXV.

En la figura 62 se han representado los puntos experimentales de coordenadas Σ_M y pPh-Al, donde Σ_M viene expresado por:

$$\Sigma_M = p\text{Cd} + \log \alpha_{\text{AIDA(H)}} + \log \left(\frac{[\text{CdAIDA}]'}{[\text{AIDA}']} \right)$$

El análisis de la curva $\Sigma_M = f(\text{pPh-Al})$ permite dedu-

TABLA LXV

Determinación potenciométrica de la constante de formación del complejo mixto Cd(II)-AIDA- β -Fenilalanina, por el método de RINGBOM-HARJU.

(50 ml de solución donde $C_{Cd}=5 \cdot 10^{-4} M$, $C_{AIDA}=10^{-3} M$, $C_{Ph-Al}=0,025 M$, $\mu=0,1 M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

HNO_3 (ml)	pH	E(mV)	pCd	$\log \alpha_{I(H)}$	$\log \left(\frac{[CdI]'}{[I]'} \right)$	Σ_m	pPh-Al
0,00	10,17	-715,5	8,12	0,06	-0,15	8,03	1,64
0,74	9,91	-713	8,03	0,10	-0,17	7,96	1,67
1,82	9,63	-708,5	7,88	0,18	-0,17	7,89	1,74
2,88	9,42	-704	7,73	0,26	-0,18	7,81	1,81
4,18	9,21	-698	7,53	0,37	-0,20	7,70	1,90
5,66	9,00	-690,5	7,27	0,50	-0,22	7,55	2,02
7,04	8,79	-681,5	6,97	0,65	-0,23	7,39	2,16
8,22	8,60	-673	6,68	0,80	-0,24	7,24	2,31
9,38	8,40	-663,5	6,36	0,98	-0,24	7,10	2,48
10,28	8,20	-652,5	5,98	1,16	-0,27	6,87	2,66
10,98	8,00	-642,5	5,64	1,35	-0,28	6,71	2,85
11,50	7,79	-632,5	5,31	1,55	-0,26	6,60	3,05
11,84	7,58	-623	4,98	1,76	-0,27	6,47	3,26
12,20	7,29	-611	4,58	2,04	-0,30	6,32	3,54
12,40	7,08	-603,5	4,32	2,25	-0,33	6,24	3,75
12,56	6,84	-596	4,07	2,49	-0,39	6,17	3,99
12,70	6,58	-590	3,86	2,75	-0,50	6,11	4,25
12,84	6,29	-585	3,69	3,04	-0,65	6,08	4,54

I = AIDA

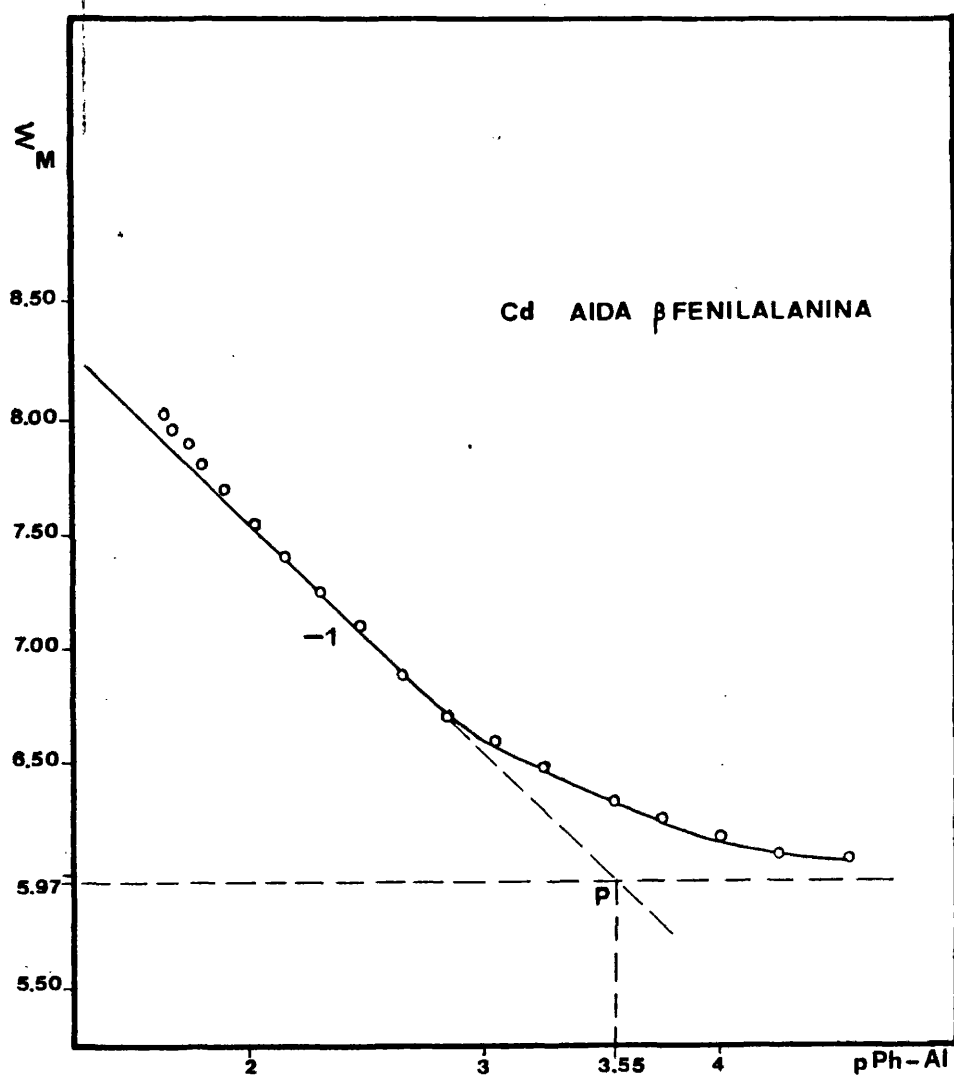


Fig. 82.- Determinación de constantes de estabilidad de complejos de ligando mixto Cd(II)-AIDA- β -Fenilalanina, mediante medidas de potencial y de pH.

cir que se forma un complejo de ligando mixto de estequiometría 1:1:1, siendo el $\log K_{\text{CdAIDA,Ph-Al}}^{\text{CdAIDAPH-Al}}$ igual al valor de la abcisa del punto de intersección de la tangente a dicha curva de pendiente (-1) con la recta paralela al eje de abcisas de ordenada 5,97:

$$\log K_{\text{CdAIDA,Ph-Al}}^{\text{CdAIDAPH-Al}} = 3,55$$

Aplicando el método de determinación por cálculo matemático de la constante de formación de este complejo, mediante el empleo de las ecuaciones expuestas en el apartado III.4.6.1. para el sistema Cd(II)-AIDA-Glicocola, se han obtenido los resultados que aparecen en la tabla LXVI.

TABLA LXVI

Determinación por cálculo matemático de la constante $K_{\text{CdAIDA,Ph-Al}}^{\text{CdAIDAPH-Al}}$, a partir de los datos experimentales de la tabla LXV.

pH	pPh-Al	$\log K_{\text{CdAIDA,Ph-Al}}^{\text{CdAIDAPH-Al}}$
9,00	2,02	3,59
8,79	2,16	3,56
8,60	2,31	3,56
8,40	2,48	3,57
8,20	2,66	3,50
8,00	2,85	3,50

El valor medio obtenido de $\log K_{\text{CdAIDA,Ph-Al}}^{\text{CdAIDAPh-Al}}$ es 3,55, el cual coincide totalmente con el determinado por el procedimiento gráfico.

La ecuación de la curva $\Sigma_m = f(\text{pPh-Al})$ calculada según los valores evaluados anteriormente es:

$$\Sigma_m = 5,97 + \log (1 + 10^{3,55} [\text{Ph-Al}]) = f(\text{pPh-Al})$$

Cinco determinaciones consecutivas, utilizando el método gráfico, del $\log K_{\text{CdAIDA,Ph-Al}}^{\text{CdAIDAPh-Al}}$ han dado los siguientes resultados:

Serie nº	$\log K_{\text{CdAIDA,Ph-Al}}^{\text{CdAIDAPh-Al}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	3,55				
2	3,55				
3	3,47	3,52	0,054	0,024	$3,52 \pm 0,07$
4	3,45				
5	3,57				

con un intervalo de confianza del 95% ($t = 2,776$)

Considerando el límite de confianza con que se obtuvo el valor de $\log K_{\text{Cd,AIDA}}^{\text{CdAIDA}}$, tendremos que:

$$\log K_{\text{CdAIDA,Ph-Al}}^{\text{CdAIDAPh-Al}} = 3,52 \pm 0,11$$

III.4.6.4.- Complejos Cd(II)-Acido iminodiacético (AIDA)-D,L-Valina.

Los cologarismos de las constantes de disociación utilizados de la D,L-Valina son (apartado III.4.4.5.) (245):

2,32; 9,62

Los valores de las constantes de estabilidad de los - complejos 1:1 y 1:2, Cd(II)-D,L-Valina, calculados en los apartados III.4.4.5.1. y III.4.4.5.2. a 25°C y fuerza iónica 0,1M - (KNO₃), son:

$$\log K_{CdVal}^{Cd,Val} = 3,99 \quad ; \quad \log K_{Cd(Val)_2}^{Cd,2Val} = 7,13$$

Las concentraciones molares iniciales utilizadas para las diferentes especies en disolución han sido:

$$C_{Cd} = 5 \cdot 10^{-4} M; \quad C_{AIDA} = 10^{-3} M; \quad C_{Val} = 2,5 \cdot 10^{-2} M$$

En estas condiciones, y con los datos anteriores, es posible calcular correctamente la concentración de Valina libre y el coeficiente $\alpha_{Cd(OH,Val)}$ en cada punto de la valoración, mediante las ecuaciones siguientes:

$$C_{Val} \cdot \frac{V_i}{V_t} = [Val] (1 + 10^{9,62} [H^+] + 10^{11,94} [H^+]^2)$$

y

$$\alpha_{Cd(OH,Val)} = 1 + 10^{-9,6} [H^+]^{-1} + 10^{-20,1} [H^+]^{-2} + 10^{-31,6} [H^+]^{-3} + 10^{-44,0} [H^+]^{-4} + 10^{3,99} [Val] + 10^{7,13} [Val]^2$$

Valorando una disolución de este tipo con KOH, y midiendo el potencial que adopta el electrodo de Cd(Hg) a diferentes valores de pH, se han obtenido los resultados experimenta--

les expuestos en la tabla LXVII.

Los puntos experimentales de coordenadas $\Sigma_m = pCd + \log \alpha_{AIDA(H)} + \log \left(\frac{[CdAIDA]'}{[AIDA]'} \right)$, y pVal se han representado en la figura 63. En ella puede apreciarse que se forma únicamente el complejo de ligando mixto de estequiometría 1:1:1. El valor del logaritmo de la constante de formación de este complejo viene dado por la abcisa del punto de intersección de la tangente a la curva, $\Sigma_m = f(pVal)$, de pendiente -1 con la paralela al eje de abcisas de ordenada $\log K_{CdAIDA}^{CdAIDA,Val}$.

$$\log K_{CdAIDA,Val}^{CdAIDA,Val} = 3,32$$

Este valor puede determinarse asimismo por el procedimiento matemático. Los resultados obtenidos de este modo figuran en la siguiente tabla (tabla LXVIII).

TABLA LXVIII

Determinación mediante cálculo matemático de la constante $K_{CdAIDA,Val}^{CdAIDA,Val}$ a partir de los datos experimentales de la tabla LXVII.

pH	pVal	$\log K_{CdAIDA,Val}^{CdAIDA,Val}$
9,01	2,39	3,29
9,21	2,25	3,28
9,40	2,14	3,28
9,61	2,05	3,29

El valor medio de $\log K_{CdAIDA,Val}^{CdAIDA,Val}$ es 3,29, luego am--

TABLA LXVII

Determinación de la constante de estabilidad del complejo mixto Cd(II)-AIDA-D,L-Valina, a partir de medidas de pCd y de pH.

(50 ml de solución donde $C_{Cd}=5 \cdot 10^{-4}M$, $C_{AIDA}=10^{-3}M$, $C_{Val}=0,025M$, $\mu=0,1M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pCd	$\log \alpha_{I(H)}$	$\log \left(\frac{\gamma_{(CdI)'} \gamma_{I'}}{\gamma_{I'}} \right)$	Σ_M	pVal
1,14	5,78	-578	3,46	3,55	-0,82	6,19	5,45
1,28	6,22	-581,5	3,58	3,11	-0,59	6,10	5,01
1,44	6,56	-586	3,73	2,77	-0,43	6,07	4,67
1,64	6,91	-592,5	3,95	2,42	-0,31	6,06	4,33
1,86	7,18	-599,5	4,19	2,15	-0,23	6,11	4,06
2,06	7,40	-606	4,41	1,94	-0,19	6,16	3,84
2,34	7,62	-613	4,64	1,72	-0,17	6,19	3,62
2,70	7,82	-620,5	4,90	1,52	-0,15	6,27	3,43
3,10	8,00	-627,5	5,14	1,35	-0,14	6,35	3,26
3,78	8,21	-636,5	5,44	1,15	-0,14	6,45	3,06
4,66	8,40	-645	5,73	0,98	-0,13	6,58	2,89
5,98	8,61	-654	6,03	0,80	-0,14	6,69	2,70
7,62	8,80	-662	6,31	0,64	-0,13	6,82	2,55
9,88	9,01	-670	6,58	0,49	-0,15	6,92	2,39
12,60	9,21	-677,5	6,83	0,37	-0,16	7,04	2,25
15,54	9,40	-683,5	7,03	0,27	-0,17	7,14	2,14
18,88	9,61	-689	7,22	0,18	-0,17	7,23	2,05

I = AIDA

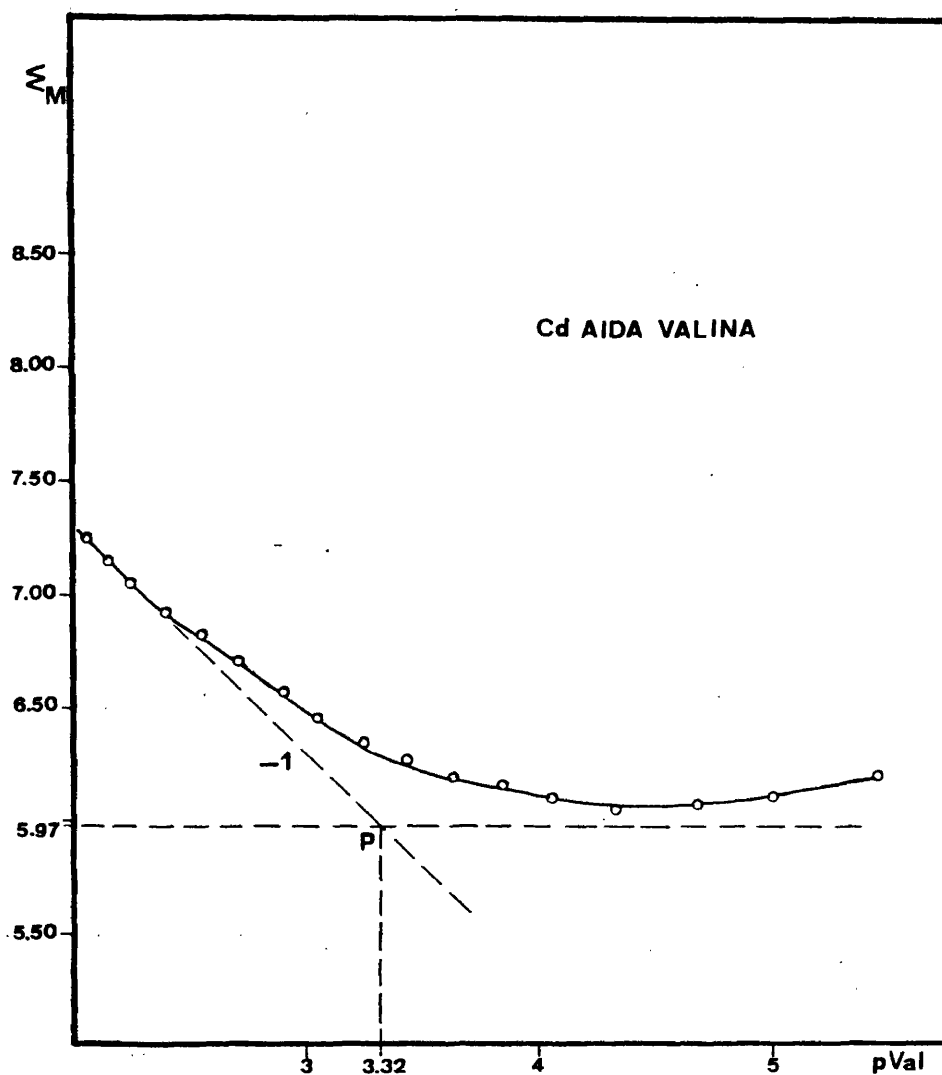


Fig.63.-Determinación de constantes de estabilidad de complejos de ligando mixto Cd(II)-AIDA-O,L-Valina, mediante medidas de potencial y de pH.

Los métodos de determinación proporcionan resultados prácticamente análogos.

La ecuación de la curva calculada según los valores determinados precedentemente es:

$$\bar{M}_n = 5,97 + \log (1 + 10^{3,32} \sqrt{pVal}) = f(pVal)$$

Cinco determinaciones gráficas sucesivas de $\log \frac{K_{CdAIDA,Val}}{K_{CdAIDAVal}}$ han dado los resultados que se exponen a continuación:

Serie nº	$\log \frac{K_{CdAIDA,Val}}{K_{CdAIDAVal}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot S_m$
1	3,32				
2	3,30				
3	3,27	3,31	0,029	0,013	$3,31 \pm 0,04$
4	3,35				
5	3,30				

con un intervalo de confianza del 95% ($t = 2,776$).

Considerando el límite de confianza con que fue calculado el valor de $\log \frac{K_{Cd,AIDA}}{K_{CdAIDA}}$, tendremos finalmente:

$$\log \frac{K_{CdAIDA,Val}}{K_{CdAIDAVal}} = 3,31 \pm 0,08$$

III.4.6.5.- Complejos Cd(II)-Acido iminodiacético (AIDA)-D,L--Leucina.

Los cologarismos de las constantes de disociación sucesivas de este aminoácido a 25°C y fuerza iónica 0,1M son (246) (apartado III.4.4.6.):

2,39; 9,71

Las constantes de formación de los complejos que forma la D,L-Leucina con los iones Cd(II), las cuales han sido determinadas a 25°C y fuerza iónica 0,1M en los apartados III.4.4.6.1. y III.4.4.6.2., tienen como valores:

$$\log K_{CdLeu}^{Cd,Leu} = 4,12 \quad ; \quad \log K_{Cd(Leu)_2}^{Cd,2Leu} = 7,70$$

Las concentraciones molares iniciales de las distintas especies en disolución que se han utilizado son:

$$C_{Cd} = 5 \cdot 10^{-4} M; \quad C_{AIDA} = 10^{-3} M; \quad C_{Leu} = 2,5 \cdot 10^{-2} M$$

por lo que, con estos datos y en estas condiciones, es posible calcular $[Leu^-]$ libre y el coeficiente $\alpha_{Cd(OH,Leu)}$ para cada valor del pH por medio de las expresiones:

$$C_{Leu} \cdot \frac{V_i}{V_t} = [Leu^-] (1 + 10^{9,71} [H^+] + 10^{12,10} [H^+]^2)$$

y

$$\alpha_{Cd(OH,Leu)} = 1 + 10^{-9,6} [H^+]^{-1} + 10^{-20,1} [H^+]^{-2} + 10^{-31,6} [H^+]^{-3} + 10^{-44,0} [H^+]^{-4} + 10^{4,12} [Leu^-] + 10^{7,70} [Leu^-]^2$$

Valorando una disolución de este tipo, en esta ocasión con HNO_3 de concentración adecuada, y midiendo el potencial que adopta el electrodo indicador de amalgama de Cd a distintos valores de pH, se han obtenido los valores expuestos en

la tabla LXIX.

En la figura 64 están representados los puntos experimentales de coordenadas Σ_M y pLeu, donde:

$$\Sigma_M = pCd + \log \alpha_{AIDA(H)} + \log \left(\frac{[CdAIDA]'}{[AIDA]'} \right)$$

Como puede apreciarse en dicha representación, se forma un complejo de estequiometría 1:1:1, ya que la curva se confunde en un intervalo de pLeu suficiente con una recta de pendiente (-1). La abscisa del punto de intersección de dicha tangente a la curva de pendiente (-1) con la recta paralela al eje de abscisas cuya ordenada es 5,97 es igual a $\log K_{CdAIDA,Leu}^{CdAIDA,Leu}$:

$$\log K_{CdAIDA,Leu}^{CdAIDA,Leu} = 3,60$$

Utilizando el procedimiento matemático de cálculo de la constante de formación de este complejo de ligando mixto se han obtenido los resultados recogidos en la tabla LXX.

El valor medio de $\log K_{CdAIDA,Leu}^{CdAIDA,Leu}$, obtenido a partir de los valores que aparecen en dicha tabla LXX, es 3,57, el cual coincide sensiblemente con el valor determinado por el procedimiento gráfico.

La ecuación de la curva $\Sigma_M = f(pLeu)$ calculada según los valores de las constantes determinadas anteriormente es:

$$\Sigma_M = 5,97 + \log (1 + 10^{3,60} [Leu]') = f(pLeu) \cdot$$

Llevando a cabo cinco determinaciones gráficas de $\log K_{CdAIDA,Leu}^{CdAIDA,Leu}$ se han conseguido los resultados siguientes:

TABLA LXIX

Determinación de la constante de formación del complejo de ligando mixto Cd(II)-AIDA-O,L-Leucina, a partir de medidas de pH y de pCd.

(50 ml de solución donde $C_{Cd}=5 \cdot 10^{-4}M$, $C_{AIDA}=10^{-3}M$, $C_{Leu}=0,025M$, $\mu=0,1M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

HNO_3 (ml)	pH	E(mV)	pCd	$\log \alpha_{I(H)}$	$\log \left(\frac{[CdI]'}{[I]'} \right)$	Σ_m	pLeu
0,00	10,24	-717	8,17	0,05	-0,23	7,99	1,71
1,46	10,01	-713	8,03	0,08	-0,23	7,88	1,79
3,18	9,80	-707,5	7,85	0,13	-0,23	7,75	1,89
5,00	9,59	-700,5	7,61	0,19	-0,23	7,57	2,01
6,52	9,41	-694,5	7,41	0,26	-0,23	7,44	2,13
8,32	9,17	-684,5	7,07	0,39	-0,21	7,25	2,32
9,52	8,99	-676,5	6,80	0,50	-0,21	7,09	2,47
10,62	8,79	-666,5	6,46	0,65	-0,20	6,91	2,66
11,38	8,60	-657,5	6,15	0,80	-0,20	6,75	2,83
12,02	8,39	-647,5	5,81	0,99	-0,19	6,61	3,04
12,40	8,21	-639,5	5,54	1,15	-0,18	6,51	3,21
12,70	8,01	-630,5	5,24	1,34	-0,18	6,40	3,41
13,00	7,77	-620,5	4,90	1,57	-0,18	6,29	3,65
13,18	7,53	-612	4,61	1,81	-0,20	6,22	3,88
13,32	7,31	-604,5	4,36	2,02	-0,23	6,15	4,10
13,46	7,05	-597,5	4,12	2,28	-0,29	6,11	4,37
13,60	6,68	-590	3,86	2,65	-0,41	6,10	4,74
13,68	6,49	-587	3,76	2,84	-0,49	6,11	4,93
13,78	6,33	-585	3,69	3,00	-0,56	6,13	5,09
13,86	6,07	-582,5	3,61	3,26	-0,68	6,19	5,35

I = AIDA

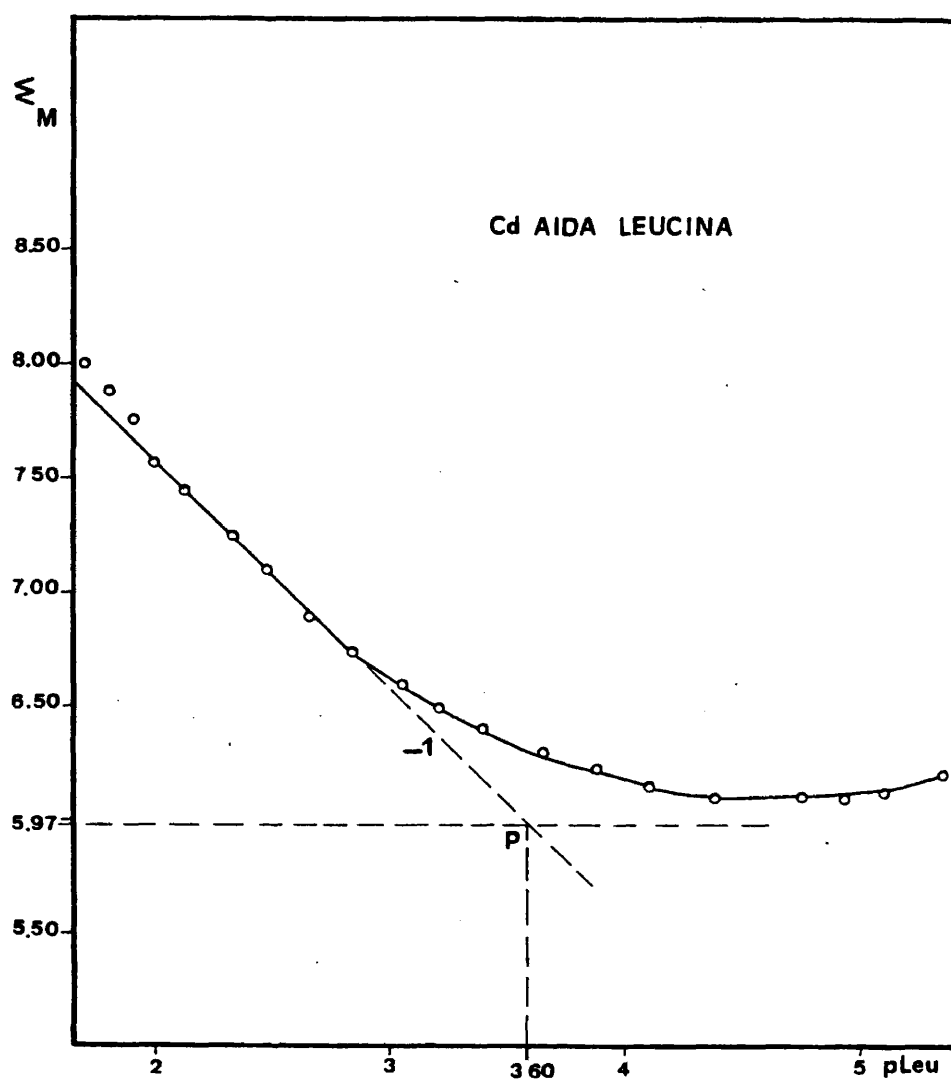


Fig.64.—Determinación de constantes de estabilidad de complejos de ligando mixto Cd(II)-AIDA-D,L-Leucina, mediante medidas de potencial y de pH.

Serie nº	$\log K_{\text{CdAIDA,Leu}}^{\text{CdAIDA,Leu}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	3,60				
2	3,65				
3	3,57	3,59	0,039	0,017	$3,59 \pm 0,05$
4	3,55				
5	3,57				

con un intervalo de confianza del 95% ($t = 2,776$).

TABLA LXX

Determinación por cálculo de la constante $K_{\text{CdAIDA,Leu}}^{\text{CdAIDA,Leu}}$,
a partir de los resultados experimentales de la tabla LXIX.

pH	pLeu	$\log K_{\text{CdAIDA,Leu}}^{\text{CdAIDA,Leu}}$
9,59	2,01	3,60
9,41	2,13	3,59
9,17	2,32	3,58
8,99	2,47	3,56
8,79	2,66	3,55
8,60	2,83	3,53

Considerando el límite de confianza con que fue calculada la constante $K_{\text{CdAIDA}}^{\text{Cd,AIDA}}$, tendremos por último que:

$$\log K_{\text{CdAIDA,Leu}}^{\text{CdAIDA,Leu}} = 3,59 \pm 0,09$$

III.4.6.6.- Complejos Cd(II)-Acido iminodiacético (AIDA)-Acido Aspártico.

Los cologarismos de las constantes de disociación sucesivas de este ácido, en las condiciones experimentales de --- 25°C y fuerza iónica 0,1M, son (apartado III.4.4.7.):

1,94; 3,71; 9,63

Las constantes de estabilidad de los complejos que -- forma el Acido Aspártico con el Cd(II) a 25°C y fuerza iónica - 0,1M han sido calculadas en los apartados III.4.4.7.1. y III.4.4.7.2., habiéndose obtenido los siguientes valores:

$$\log K_{CdAspa}^{Cd,Aspa} = 4,87 \quad ; \quad \log K_{Cd(Aspa)_2}^{Cd,2Aspa} = 8,40$$

Las concentraciones molares elegidas, para llevar a - cabo la manipulación práctica, de las diferentes especies en di solución han sido:

$$C_{Cd} = 5 \cdot 10^{-4} M; \quad C_{AIDA} = 10^{-3} M; \quad C_{Aspa} = 2,5 \cdot 10^{-2} M$$

Con un exceso de ligando secundario con respecto al - catión metálico como el que se tiene en una disolución de este tipo, es posible calcular la concentración de la especie menos protonada del Acido Aspártico para cada punto de la valoración, a partir de la ecuación:

$$C_{Aspa} \frac{V_i}{V_t} = \frac{[Aspa^-]}{(1 + 10^{9,63} [H^+] + 10^{13,34} [H^+]^2 + 10^{15,28} [H^+]^3)}$$

Por otra parte, el coeficiente $\alpha_{\text{Cd(OH, Aspa)}}$ se ha --
calculado utilizando la expresión:

$$\alpha_{\text{Cd(OH, Aspa)}} = 1 + 10^{-9,6} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{-20,1} [\text{H}^+]^{-2} + 10^{-31,6} [\text{H}^+]^{-3} + \\ + 10^{-44,0} [\text{H}^+]^{-4} + 10^{4,87} [\text{Aspa}] + 10^{8,40} [\text{Aspa}]^2$$

Valorando con HNO_3 una solución cuya composición sea como la anteriormente mencionada, y midiendo para diferentes valores de pH el potencial que adopta el electrodo de Cd(Hg), previamente calibrado, se han obtenido los resultados experimentales dados en la tabla LXXI.

Los puntos experimentales de coordenadas Σ_M y pAspa se han representado en la figura 65, donde:

$$\Sigma_M = p\text{Cd} + \log \alpha_{\text{AIDA(H)}} + \log \left(\frac{[\text{CdAIDA}]'}{[\text{AIDA}']} \right)$$

La curva $\Sigma_M = f(\text{pAspa})$ definida por dichos puntos experimentales muestra la formación de un complejo de ligando mixto Cd(II)-AIDA-Aspártico de estequiometría 1:1:1. La abcisa del punto de intersección de la recta paralela al eje de abscisas, cuya ordenada es el $\log K_{\text{Cd,AIDA}}^{\text{Cd,AIDA}}$ (5,97), con la tangente a la curva experimental de pendiente (-1) proporciona el valor -- del logaritmo de la constante de estabilidad del complejo mixto formado:

$$\log K_{\text{CdAIDA,Aspa}}^{\text{CdAIDAAspa}} = 3,80$$

Si se aplica el procedimiento de cálculo matemático -- a la determinación de esta constante, utilizando los datos de --

TABLA LXXI

Determinación potenciométrica por el método de RING--
BOM-HARJU de la constante de estabilidad del complejo mixto ---
Cd(II)-AIDA-Acido Aspártico.

(50 ml de solución donde $C_{Cd} = 5 \cdot 10^{-4} M$, $C_{AIDA} = 10^{-3} M$, $C_{Aspa} = 0,025 M$,
 $\mu = 0,1 M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

HNO_3 (ml)	pH	E(mV)	pCd	$\log \alpha_{I(H)}$	$\log \left(\frac{[CdI]'}{[I]'} \right)$	Σ_M	pAspa
0,00	9,66	-718,5	8,22	0,17	-0,49	7,90	1,89
0,98	9,51	-713,5	8,05	0,22	-0,49	7,78	1,98
2,08	9,30	-706	7,80	0,32	-0,48	7,64	2,12
2,96	9,11	-698	7,53	0,42	-0,47	7,48	2,26
3,70	8,90	-688,5	7,20	0,57	-0,46	7,31	2,44
4,26	8,69	-678	6,85	0,73	-0,45	7,13	2,63
4,68	8,48	-668	6,51	0,91	-0,44	6,98	2,82
5,00	8,24	-656	6,10	1,12	-0,44	6,78	3,05
5,22	8,01	-645	5,73	1,34	-0,42	6,65	3,28
5,36	7,81	-636,5	5,44	1,53	-0,41	6,56	3,47
5,52	7,53	-625	5,05	1,81	-0,40	6,46	3,75
5,62	7,30	-617	4,78	2,03	-0,39	6,42	3,98
5,72	7,09	-610,5	4,56	2,24	-0,38	6,42	4,19
5,80	6,88	-604	4,34	2,45	-0,42	6,37	4,40
5,88	6,67	-599	4,17	2,66	-0,42	6,41	4,61
5,96	6,43	-594	4,00	2,90	-0,44	6,46	4,85
6,04	6,26	-591,5	3,92	3,07	-0,44	6,55	5,02

I = AIDA

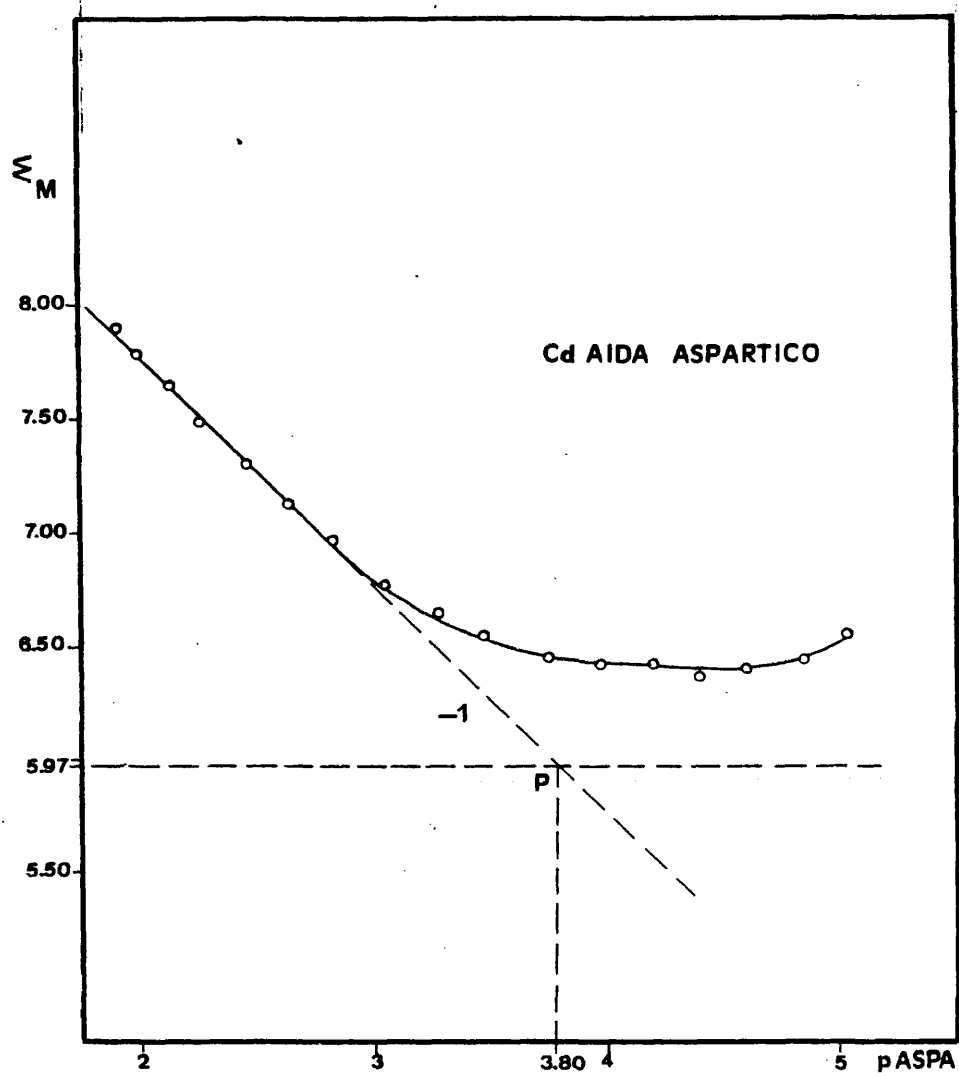


Fig. 65.—Determinación de constantes de estabilidad de complejos de ligando mixto Cd(II)-AIDA-Acido Aspártico, mediante medidas de potencial y de pH.

la tabla LXXI, se logran los resultados expuestos a continua---
ción (tabla LXXII):

TABLA LXXII

Determinación por cálculo de la constante $K_{\text{CdAIDA,Aspa}}^{\text{CdAIDAAspa}}$, a partir de los resultados experimentales de la tabla LXXI.

pH	pAspa	$\log K_{\text{CdAIDA,Aspa}}^{\text{CdAIDAAspa}}$
9,66	1,89	3,81
9,51	1,98	3,78
9,30	2,12	3,78
9,11	2,26	3,76
8,90	2,44	3,76
8,69	2,63	3,76
8,48	2,82	3,79

El valor medio obtenido en el tramo de pH estudiado es 3,78, valor que coincide sensiblemente con el calculado por el procedimiento gráfico.

La ecuación de la curva $\Sigma_m = f(\text{pAspa})$ calculada según los valores de las constantes determinadas precedentemente es:

$$\Sigma_m = 5,97 + \log (1 + 10^{3,80} [\text{Aspa}]) = f(\text{pAspa})$$

Realizando cinco determinaciones sucesivas de la constante $K_{\text{CdAIDA,Aspa}}^{\text{CdAIDAAspa}}$ se han obtenido los resultados siguientes:

Serie nº	$\log K_{\text{CdAIDA,Aspa}}^{\text{CdAIDAAspa}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	3,80				
2	3,77				
3	3,85	3,82	0,041	0,018	$3,82 \pm 0,05$
4	3,87				
5	3,80				

con un intervalo de confianza del 95% ($t = 2,776$).

Tomando en consideración el límite de confianza con -
que se determinó el valor de $\log K_{\text{Cd,AIDA}}^{\text{Cd,AIDA}}$, se obtiene finalmen-
te:

$$\log K_{\text{CdAIDAAspa}}^{\text{CdAIDA,Aspa}} = 3,82 \pm 0,09$$

III.4.6.7.- Complejos Cd(II)-Acido iminodiacético (AIDA)-Acido Glutámico.

Los cologarítmos de las constantes de disociación sucesivas de este ácido a 25°C y fuerza iónica 0,1M son (237) ---
(apartado III.4.4.8.):

2,30; 4,28; 9,67

Las constantes de formación de los complejos forma---
dos por el Acido Glutámico y el Cd(II) se han calculado en los
apartados III.4.4.8.1 y III.4.4.8.2. a 25°C y fuerza iónica ---
0,1M, habiéndose obtenido los siguientes resultados:

$$\log K_{\text{CdGlu}}^{\text{Cd,Glu}} = 4,35 \quad ; \quad \log K_{\text{Cd(Glu)}_2}^{\text{Cd,2Glu}} = 7,42$$

Las concentraciones molares iniciales del catión y de los dos tipos de complejantes utilizados han sido escogidas de la siguiente manera:

$$C_{Cd} = 5 \cdot 10^{-4} M; \quad C_{AIDA} = 10^{-3} M; \quad C_{Glu} = 2,5 \cdot 10^{-2} M$$

Basándose en los datos anteriores, es posible calcular $[Glu^-]$ y $\alpha_{Cd(OH, Glu)}$ a partir de las siguientes expresiones:

$$C_{Glu} \frac{V_i}{V_t} = [Glu^-] (1 + 10^{9,67} [H^+] + 10^{13,95} [H^+]^2 + 10^{16,25} [H^+]^3)$$

y

$$\alpha_{Cd(OH, Glu)} = 1 + 10^{-9,6} [H^+]^{-1} + 10^{-20,1} [H^+]^{-2} + 10^{-31,6} [H^+]^{-3} + 10^{-44,0} [H^+]^{-4} + 10^{4,35} [Glu^-] + 10^{7,42} [Glu^-]^2$$

Valorando con KOH ó con HNO_3 , dependiendo de la zona de pH que desee estudiarse, una disolución cuya composición es la indicada anteriormente, y midiendo, a diferentes valores de pH, el potencial que adopta el electrodo indicador de Cd(Hg) se han obtenido los resultados expuestos en la tabla LXXIII.

Los puntos experimentales de coordenadas $pGlu$ y $\Sigma_m = pCd + \log \alpha_{AIDA(H)} + \log ([CdAIDA'] / [AIDA'])$ están representados en la figura 66. En dicha representación puede observarse que se forma un único complejo de ligando mixto de estequiometría 1:1:1.

La abscisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (-1) con la recta paralela al eje de abci-

TABLA LXXIII

Determinación potenciométrica por el método de RING--
BOM-HARJU de la constante de estabilidad del complejo mixto ---
Cd(II)-AIDA-Acido Glutámico.

(50 ml de solución donde $C_{Cd}=5 \cdot 10^{-4}M$, $C_{AIDA}=10^{-3}M$, $C_{Glu}=0,025M$,
 $\mu=0,1M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^{\circ}C$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pCd	$\log \alpha_{I(H)}$	$\log \left(\frac{[CdI]^-}{[I]^-} \right)$	Σ_M	pGlu
0,00	8,36	-646,5	5,78	1,01	-0,18	6,61	2,93
0,48	8,51	-653,5	6,02	0,88	-0,17	6,73	2,80
1,36	8,71	-662,5	6,32	0,71	-0,18	6,85	2,62
2,44	8,90	-670,5	6,59	0,57	-0,19	6,97	2,46
3,90	9,09	-678,5	6,86	0,44	-0,19	7,11	2,32
5,92	9,30	-685,5	7,10	0,32	-0,20	7,22	2,18
8,28	9,51	-692,5	7,34	0,22	-0,21	7,35	2,06
10,50	9,70	-697,5	7,51	0,15	-0,21	7,44	1,97
12,74	9,90	-701	7,63	0,10	-0,23	7,50	1,90
14,62	10,10	-704	7,73	0,07	-0,24	7,56	1,85
HNO₃							
(ml)							
0,34	8,18	-639,5	5,54	1,18	-0,17	6,55	3,11
0,60	7,95	-630	5,22	1,40	-0,18	6,44	3,34
0,74	7,76	-622,5	4,97	1,58	-0,20	6,35	3,52
0,88	7,51	-614	4,68	1,83	-0,21	6,30	3,77
1,00	7,22	-605,5	4,39	2,11	-0,23	6,27	4,06
1,08	7,02	-600,5	4,22	2,31	-0,25	6,28	4,26
1,16	6,80	-596	4,07	2,53	-0,28	6,32	4,48
1,24	6,58	-592,5	3,95	2,75	-0,30	6,40	4,70
1,32	6,30	-589	3,83	3,03	-0,34	6,52	4,99

I = AIDA

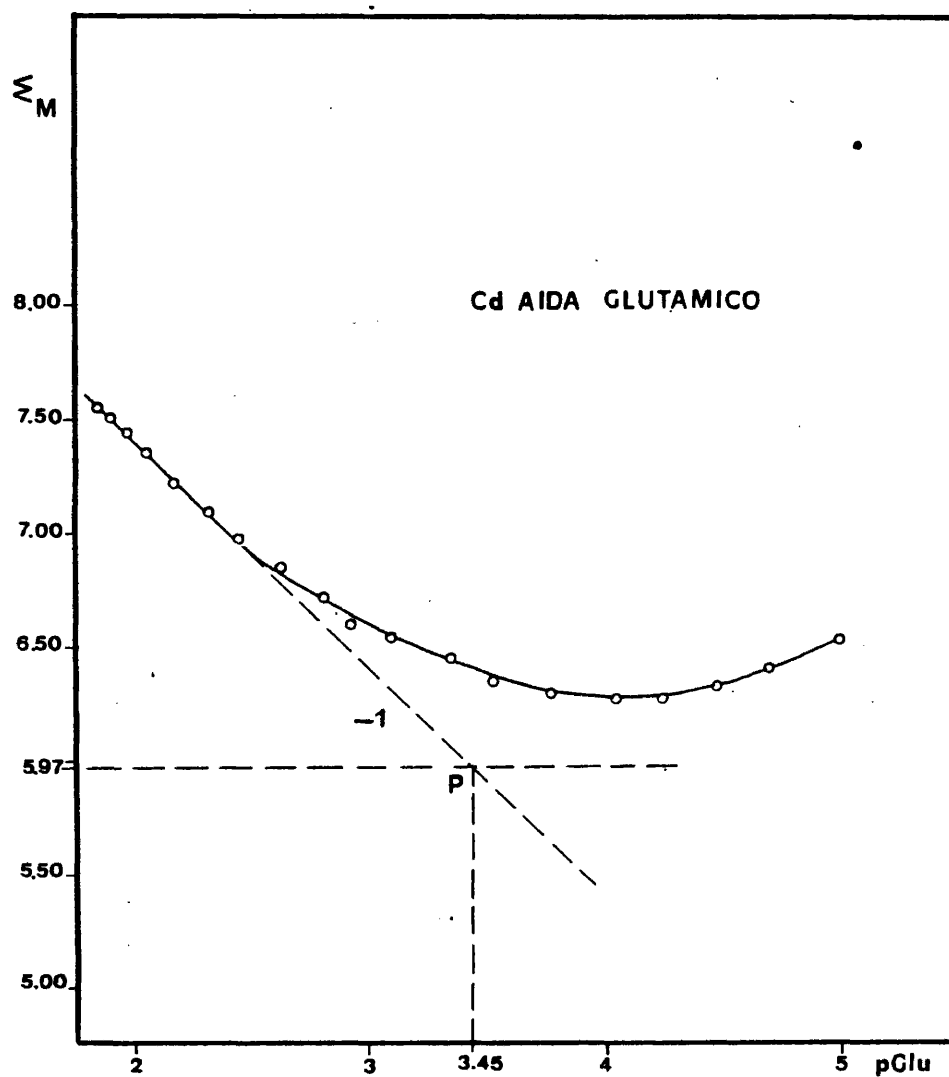


Fig.66.—Determinación de constantes de estabilidad de complejos de ligando mixto Cd(II)-AIDA-Acido Glutámico, mediante medidas de potencial y de pH.

sas cuya ordenada es 5,97, proporciona el valor de log -----
 $K_{CdAIDA,Glu}$
 $K_{CdAIDAGlu}$:

$$\log K_{CdAIDA,Glu} = 3,45$$

Aplicando el procedimiento matemático de cálculo de -
 esta constante de formación, empleando los datos experimentales
 de la tabla LXXIII, se han conseguido los resultados recopila--
 dos en la tabla LXXIV

TABLA LXXIV

Determinación por cálculo matemático de la constante
 $K_{CdAIDA,Glu}$
 $K_{CdAIDAGlu}$ a partir de los datos experimentales de la tabla --
 LXXIII.

pH	pGlu	$\log K_{CdAIDA,Glu}$ $K_{CdAIDAGlu}$
8,90	2,46	3,41
9,09	2,32	3,43
9,30	2,18	3,41
9,51	2,06	3,42
9,70	1,97	3,43
9,90	1,90	3,42
10,10	1,85	3,43

El valor medio obtenido de $\log K_{CdAIDA,Glu}$ es de 3,42
 que como se aprecia coincide prácticamente con el valor determi-
 nado por el procedimiento gráfico.

La ecuación de la curva $\Sigma_m = f(pGlu)$ calculada a -- partir de los valores de las constantes de estabilidad determinados precedentemente es:

$$\Sigma_m = 5,97 + \log (1 + 10^{3,45} [Glu]) = f(pGlu)$$

Cinco determinaciones consecutivas de $\log K_{CdAIDA, Glu}^{CdAIDA, Glu}$ han arrojado los resultados siguientes:

Serie nº	$\log K_{CdAIDA, Glu}^{CdAIDA, Glu}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	3,45				
2	3,50				
3	3,48	3,44	0,051	0,023	$3,44 \pm 0,06$
4	3,40				
5	3,38				

con un intervalo de confianza del 95% ($t = 2,776$).

Tomando en consideración el límite de confianza con -- que se determinó el valor de $\log K_{CdAIDA}^{Cd, AIDA}$, se obtiene finalmente:

$$\log K_{CdAIDA, Glu}^{CdAIDA, Glu} = 3,44 \pm 0,10$$

III.4.6.8.- Discusión de resultados.

Como es habitual, en primer lugar vamos a comparar -- los resultados obtenidos por el método de RINGBOM-HARJU, utilizando un electrodo de amalgama líquida de cadmio como electrodo indicador, con los valores de las constantes de formación de -- los complejos estudiados en este capítulo encontradas en la bi-

bliografía, especificando en cada caso las condiciones experimentales en que se determinaron. Todos estos datos han sido expuestos en la tabla LXXV.

Como puede apreciarse en dicha tabla, los resultados obtenidos por nosotros coinciden totalmente con los encontrados en la bibliografía, dándose, por otra parte, la circunstancia de estar calculados a la misma temperatura y la misma fuerza iónica con idéntico electrolito soporte que los bibliográficos.

En los cálculos que posibilitan la determinación de las constantes de formación de los diferentes complejos mixtos estudiados, ocurre que la influencia de la corrección efectuada en el apartado III.4.4. sobre las distintas constantes de hidrólisis del ion Cd(II) es más pequeña todavía que en el cálculo de las constantes de estabilidad de los complejos binarios, haciéndose absolutamente despreciable. En efecto, como es conocido, el coeficiente $\alpha_{\text{Cd(OH,A)}}$, siendo A uno cualquiera de los aminoácidos estudiados, viene expresado por:

$$\alpha_{\text{Cd(OH,A)}} = 1 + \sum_y K_{\text{Cd(OH)}}^{\text{Cd,-yH}} [\text{H}^+]^{-y} + \sum_u K_{\text{CdA}_u}^{\text{Cd,uA}} [\text{A}]^u$$

es decir es función de las dos reacciones colaterales (con los iones OH^- y con el ligando secundario) que sufre el catión metálico. Pues bien, ocurre que las reacciones con el aminoácido A son tan predominantes sobre las de hidrólisis que estas últimas pueden despreciarse. En otras palabras, ocurre que:

$$\sum_u K_{\text{CdA}_u}^{\text{Cd,uA}} [\text{A}]^u \gg \sum_y K_{\text{Cd(OH)}}^{\text{Cd,-yH}} [\text{H}^+]^{-y}$$

y el segundo sumando del miembro de la derecha de la ecuación -

TABLA LXXV

Complejos mixtos del tipo $\text{Cd(II)-AIDA-Aminoácidos}$.

(los valores que figuran en la parte superior de cada recuadro son los obtenidos en este trabajo por el método de RINGBOM-HARJU, con el electrodo de Cd(Hg) a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ y $\mu=0,1\text{M}$ con KNO_3).

$\log K_{\text{MLA}}^{\text{ML,A}}$ L	Gli	α -Ala	β -Ph-Al	Val	Leu	Aspa	Glu
ANT	$3,80 \pm 0,09$	$3,57 \pm 0,09$	$3,52 \pm 0,11$	$3,31 \pm 0,08$	$3,59 \pm 0,09$	$3,82 \pm 0,09$	$3,44 \pm 0,10$
	$3,79 \pm 0,04$ (242)	$3,55 \pm 0,05$ (242)				$3,89 \pm 0,03$ (242)	

(242) $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$; $\mu=0,10$ (KNO_3); potenciometría con electrodo de vidrio.

anterior puede despreciarse con respecto a los demás. Por ejemplo, consideremos el sistema Cd(II)-AIDA-Glicocola. A partir de los datos experimentales expuestos en la tabla LXI puede calcularse $\alpha_{\text{Cd}(\text{OH}, \text{Gli})}$ para cualquier valor de pH de los estudiados, y así tomando dos significativos tendremos:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Cd}(\text{OH}, \text{Gli})} (\text{a pH}=9,50) &= 1 + 10^{-9,6} \cdot 10^{9,50} + 10^{-20,1} \cdot 10^{19,0} + \\ &+ 10^{-31,6} \cdot 10^{28,5} + 10^{-44,0} \cdot 10^{38,0} + 10^{4,44} \cdot 10^{-2,18} + 10^{8,17} \cdot 10^{-4,36} = \\ &= 1 + 10^{-0,1} + 10^{-1,1} + 10^{-3,1} + 10^{-6,0} + 10^{2,26} + 10^{3,81} = 10^{3,82} \end{aligned}$$

es decir $\alpha_{\text{Cd}(\text{OH}, \text{Gli})} (\text{a pH}=9,50) \simeq K_{\text{CdGli}}^{\text{Cd, Gli}} \frac{[\text{Gli}^-]}{[\text{Gli}]} + K_{\text{Cd}(\text{Gli})_2}^{\text{Cd, 2Gli}} \frac{[\text{Gli}^-]^2}{[\text{Gli}]^2}$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Cd}(\text{OH}, \text{Gli})} (\text{a pH}=8,90) &= 1 + 10^{-9,6} \cdot 10^{8,90} + 10^{-20,1} \cdot 10^{17,80} + \\ &+ 10^{-31,6} \cdot 10^{26,70} + 10^{-44,0} \cdot 10^{35,60} + 10^{4,44} \cdot 10^{-2,59} + 10^{8,17} \cdot 10^{-5,18} = \\ &= 1 + 10^{-0,7} + 10^{-2,3} + 10^{-4,9} + 10^{-8,4} + 10^{1,85} + 10^{2,99} = 10^{3,02} \end{aligned}$$

$$\text{luego } \alpha_{\text{Cd}(\text{OH}, \text{Gli})} (\text{a pH}=8,90) \simeq K_{\text{CdGli}}^{\text{Cd, Gli}} \frac{[\text{Gli}^-]}{[\text{Gli}]} + K_{\text{Cd}(\text{Gli})_2}^{\text{Cd, 2Gli}} \frac{[\text{Gli}^-]^2}{[\text{Gli}]^2}$$

Del mismo modo que cuando se discutieron los resultados obtenidos para los complejos binarios (apartado III.4.5.), se ha considerado la posible influencia de la formación de los complejos $\text{Cd}(\text{AIDA})_2$ en el término $\log \left(\frac{[\text{CdAIDA}']}{[\text{AIDA}']} \right)$, aunque para todos los complejos de ligando mixto estudiados se ha mantenido una relación de concentraciones molares $C_{\text{Cd}}/C_{\text{AIDA}} = 1/2$.

Como ya se ha discutido, esa influencia se tiene en cuenta calculando el numerador y el denominador del cociente correspondiente a dicho término a partir de las ecuaciones:

$$\angle^-(\text{CdAIDA})'_- = -\frac{V_i}{V_t} \cdot C_{\text{Cd}} - \angle^-\text{Cd}'_- - \angle^-(\text{CdAIDA}_2)'_-$$

y

$$\angle^-\text{AIDA}'_- = -\frac{V_i}{V_t} (C_{\text{AIDA}} - C_{\text{Cd}}) + \angle^-\text{Cd}'_- - \angle^-(\text{CdAIDA}_2)'_-$$

Donde $\angle^-(\text{CdAIDA}_2)'_-$ puede calcularse utilizando el sistema de dos ecuaciones:

$$\begin{aligned} \angle^-(\text{CdAIDA}_2)'_- &= -\frac{V_i}{V_t} (C_{\text{AIDA}} - C_{\text{Cd}}) + \angle^-\text{Cd}'_- - \angle^-\text{AIDA}'_- \\ \angle^-\text{AIDA}'_- &= \frac{-1 \pm \sqrt{1 - 4 \cdot K_{\text{Cd}, 2\text{AIDA}} \cdot \angle^-\text{Cd}'_- \cdot \frac{\alpha_{\text{Cd}(\text{AIDA})_2}}{\alpha_{\text{AIDA}(\text{H})}^2}}}{2 \cdot K_{\text{Cd}, 2\text{AIDA}} \cdot \angle^-\text{Cd}'_- \cdot \frac{\alpha_{\text{Cd}(\text{AIDA})_2}}{\alpha_{\text{AIDA}(\text{H})}^2}} \end{aligned}$$

$$\sqrt{\angle^-\text{Cd}'_- - \frac{V_i}{V_t} (C_{\text{AIDA}} - C_{\text{Cd}})}$$

y donde se toma $\log K_{\text{Cd}, 2\text{AIDA}} = 10,19$ (220).

Consideremos como ejemplo concreto el sistema Cd(II)-AIDA-Glicocola. Calculando Σ_M a partir de los datos experimentales de la tabla LXI, empleando las ecuaciones anteriores para determinar $\log (\angle^-(\text{CdAIDA})'_- / \angle^-\text{AIDA}'_-)$, se han obtenido los -

resultados expuestos en la tabla siguiente para tres puntos significativos de la curva $\Sigma_m = f(pG_{li})$:

pH	pCd	$\log \alpha_{AIDA(H)}$	$\log \left(\frac{[CdAIDA]'}{[AIDA]'} \right)$	Σ_m
8,09	5,59	1,26	-0,25	6,60
8,90	6,88	0,57	-0,30	7,15
9,50	7,66	0,22	-0,34	7,54

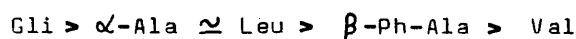
Como puede apreciarse, los valores de Σ_m así obtenidos son un poco más bajos (0,03 unidades) que los conseguidos sin considerar $[CdAIDA_2]'$, como era de esperar teóricamente, ahora bien la diferencia existente entre ambos valores de Σ_m es tan pequeña que puede despreciarse este tipo de correcciones, puesto que la precisión con que puede calcularse la constante del complejo de ligando mixto es menor que esa diferencia.

Por otra parte, las constantes de estabilidad de los distintos complejos binarios de estequiometría 1:1 estudiados se determinaron sin introducir las correcciones correspondientes a la posible formación del complejo 1:2 (véase apartado III.4.5. de discusión de resultados). Como para obtener las constantes de formación de los complejos mixtos es necesario utilizar los valores calculados de las constantes de los complejos binarios, parece lógico el hecho de que los sumandos Σ_m se obtengan empleando el término:

$$\log \left(\frac{[CdAIDA]'}{[AIDA]'} \right) = \log \left(\frac{\frac{V_i}{V_t} \cdot C_{Cd} - [Cd]'}{\frac{V_i}{V_t} (C_{AIDA} - C_{Cd}) + [Cd]'} \right)$$

La ausencia de errores apreciables al calcular Σ_M de la forma expuesta anteriormente, viene corroborada por la concordancia total de las constantes de formación así obtenidas -- con los valores bibliográficos.

Si se consideran sólo los aminoácidos bidentados empleados como ligandos secundarios, ocurre que se ha obtenido una secuencia de estabilidades para los complejos de ligando mixto con CdAIDA, en orden decreciente:



secuencia que coincide completamente con la que resulta de comparar las constantes de formación de los complejos 1:2, Cd(II)-Aminoácidos bidentados, calculadas en las mismas condiciones experimentales que las de los complejos mixtos, como puede observarse en la tabla LXXVI.

Esta coincidencia indica que, cuando las constantes de estabilidad de los complejos formados se determinan con el mismo método y en las mismas condiciones experimentales, existe una relación directa entre las constantes de formación de los complejos mixtos y las de los complejos binarios 1:2 Cd(II)-ligando secundario, siempre y cuando estos ligandos secundarios sean de estructura comparable.

Considerando ahora los dos aminoácidos tridentados estudiados, vemos que efectivamente $K_{\text{CdAIDA,Aspa}} > K_{\text{CdAIDA,Glu}}$ y también $K_{\text{Cd(Aspa)}_2} > K_{\text{Cd(Glu)}_2}$.

La secuencia de reacciones para la formación de los complejos de ligando mixto es análoga a la esquematizada en el capítulo anterior, para los complejos mixtos del cobre (II) --- (apartado III.3.5.10), pudiéndose extender los conceptos comen-

TABLA LXXVI

Comparación de las constantes de estabilidad de los complejos del tipo Cd(II)-AIDA-Aminoácidos y Cd(II)-(Aminoácidos)₂, calculadas todas ellas por el método de RINGBOM-HARJU con un electrodo de amalgama líquida de cadmio.

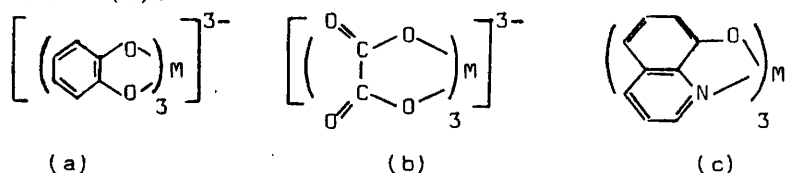
X	Glicocola	4-Alanina	Leucina	β-fenilalanina	Valina
CdAIDA, X log K _{CdAIDAX}	3,80±0,09	3,57±0,09	3,59±0,09	3,52±0,11	3,31±0,09
Cd, 2X log K _{CdX₂}	8,17±0,05	7,71±0,04	7,70±0,05	7,33±0,05	7,13±0,04

tados en dicho capítulo para los complejos Cu(II)-AIDA-Aminoácidos a estos complejos con el ion Cd(II).

III.5.- Determinación de constantes de formación de complejos de In(III).

En el presente capítulo vamos a abordar el estudio de diversos complejos de interés analítico del catión In(III), a partir de una extensión de los principios expuestos en la parte teórica de esta memoria. Para ello se va a utilizar un electrodo de gota colgante de amalgama de In como electrodo indicador de la actividad del catión In^{3+} libre en disolución. Un electrodo de este tipo fue utilizado por BIEDERMANN (86) en la investigación de la hidrólisis del indio (III).

Se conocen complejos del catión In(III) donde éste se halla coordinado tanto en forma octaédrica como tetraédrica, -- existiendo, además, algunos pocos casos en los cuales el ion se encuentra pentacoordinado (175). Los complejos octaédricos más importantes de este catión son los que contienen anillos quelatos. Ejemplos típicos son los complejos con las β -dicetonas, -- el catecol (a), los ácidos dicarboxílicos (b) y la θ -hidroxiquinoleína (c).



Los complejos neutros se disuelven fácilmente en disolventes orgánicos, pero son insolubles en agua. Los complejos aniónicos pueden aislarse como sales de cationes univalentes volátiles.

Por todo ello se tratará en el presente capítulo de enfocar nuestro estudio hacia sistemas complejantes que cumplan

la condición de ser agentes quelatantes del catión In(III) . Como se ha discutido en los capítulos precedentes, es imprescindible realizar un estudio voltamperométrico previo de los sistemas complejantes utilizados con el fin de predecir si será o no posible la aplicación del método de RINGBOM-HARJU de determinación de constantes de estabilidad de complejos a cada uno de esos sistemas. Para ello, resulta requisito necesario que, en las condiciones experimentales utilizadas para el cálculo de las constantes, los potenciales que se midan con el electrodo de gota colgante de amalgama de indio a intensidad nula sean de equilibrio, es decir que la reacción electroquímica que se produce en la interfase electrodo-disolución sea reversible.

III.5.1.- Fabricación del electrodo de amalgama de indio.

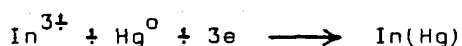
El electrodo de amalgama de indio se ha preparado en todas las ocasiones por deposición coulombimétrica de indio metálico sobre un cátodo de mercurio, previamente pesado, utilizando el montaje expuesto en el apartado III.1.2.

La electrodeposición se efectúa en una célula que contiene $\text{In(NO}_3)_3$ 0,1M, haciendo pasar una intensidad de corriente constante de $500\ \mu\text{A}$ durante el tiempo necesario para conseguir en todos los casos una concentración de In en la amalgama de 10^{-2}at-g/l . La solubilidad de In en Hg es ligeramente superior al 1% en peso a temperatura ambiente (243), siendo la amalgama empleada por nosotros aproximadamente del 0,008% de In metálico en peso.

III.5.2.- Curvas i-E del electrodo de In(Hg) en presencia de --
iones complejos y en presencia de exceso de comple---
jante.

Se ha utilizado el montaje voltamperométrico expuesto en el apartado III.1.3.

En primer lugar se trazan las curvas i-E de disolución que contienen cantidades variables de ion In^{3+} libre, con el fin de comprobar la reversibilidad de la respuesta del electrodo de In(Hg) al catión In^{3+} . Para ello partimos de una disolución que contiene una concentración de catión In^{3+} 2.10^{-3}M -- (se trabaja a un pH lo suficientemente ácido como para asegurar que todo el In^{3+} se encuentra libre en disolución, al evitar la hidrólisis del mismo). La curva i-E de esta disolución previamente desoxigenada se encuentra representada en la figura 67. - Como puede apreciarse, aparece en reducción una onda correspondiente a la reacción:



mientras que en oxidación se obtiene la barrera de potencial -- que corresponde a la oxidación del indio metálico de la amalgama, según la reacción:



Esta curva i-E nos muestra que, a intensidad nula, se mide un potencial de equilibrio con el electrodo de In(Hg) empleado (condición indispensable para que se pueda realizar el -

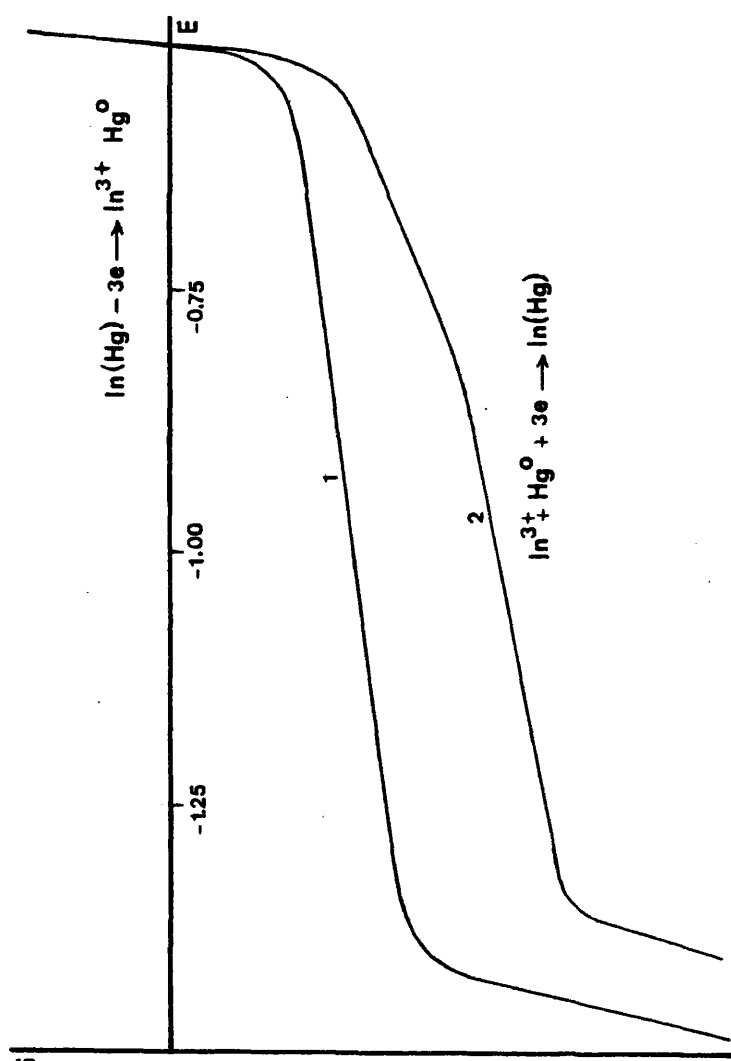


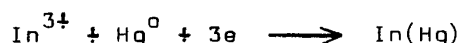
Fig. 67.- Curvas i - E sobre un electrodo de gota colgante de $\text{In}(\text{Hg})$ de: (1) $\text{In}^{3+} 2.10^{-3} \text{ M}$; (2) $\text{In}^{3+} 3.10^{-3} \text{ M}$. $S = 10 \text{ mm}^2$, $v = 20 \text{ mV/s}$.

calibrado de dicho electrodo).

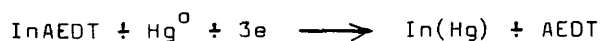
Para comprobar todo lo anteriormente expuesto, se traza a continuación la curva $i-E$ de una disolución que, al mismo pH que la anterior, contiene una concentración de In^{3+} libre de $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, observándose que, efectivamente, la onda correspondiente a la reducción del ion In^{3+} aumenta, y que el potencial que adopta el electrodo de $\text{In}(\text{Hg})$ a intensidad nula es perfectamente de equilibrio, lo que posibilita que se pueda realizar el calibrado de este electrodo según la ley de NERNST.

En un principio se pensó estudiar los complejos de $\text{In}(\text{III})$ con AEDT con el fin de utilizar este sistema en el estudio de posibles complejos de ligando mixto, por lo que se realizó su estudio voltamperométrico el cual se encuentra expuesto en la figura 68.

Se parte de una disolución conteniendo $[\text{In}^{3+}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ a $\text{pH} = 2,0$, obteniéndose la curva $i-E$ (1) que es idéntica a las ya comentadas de la figura 67. Se añade a continuación AEDT $0,100 \text{ M}$ hasta que se consiga una solución formada por $\text{In}(\text{III})$ $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y complexonato de indio $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, controlando que la disolución sigue al mismo pH que la inicial. La curva $i-E$ del sistema formado (curva (2)) muestra como la altura de la onda correspondiente a la reacción:



ha disminuido la mitad con respecto a la curva (1), pero ocurre que no aparece una segunda onda, la cual teóricamente, debería de corresponder a la reacción:



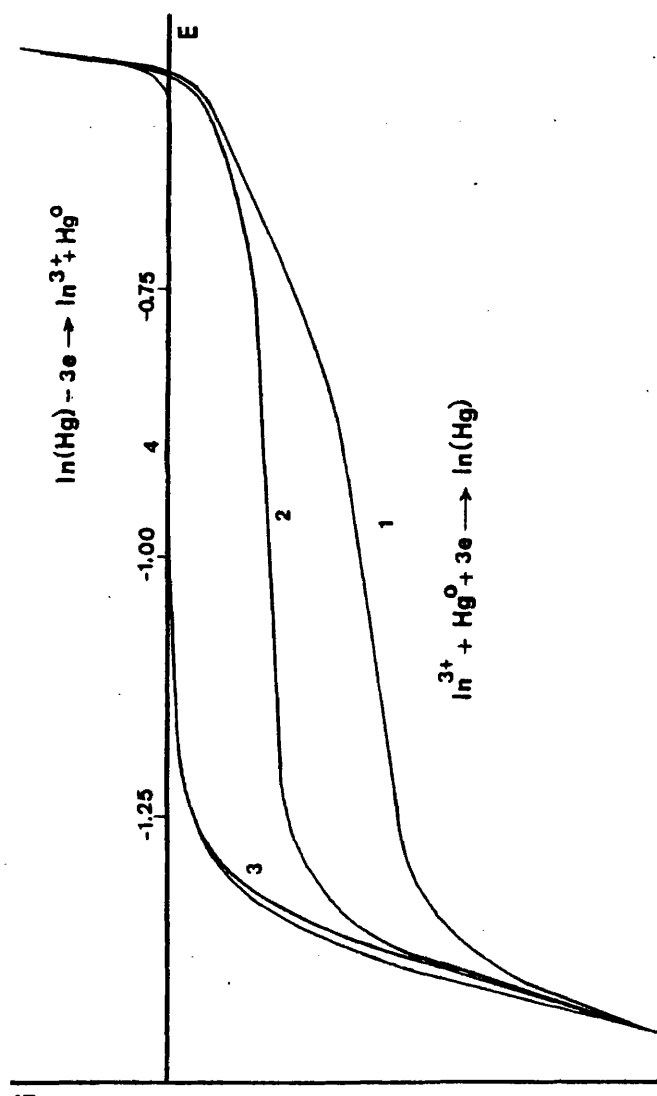


Fig. 68. Curvas i-E sobre un electrodo de gota colgante de In(Hg)

a pH=2,0, S=20 μ A, v=20 mV/s, de: (1) In^{3+} 4.10^{-3} M; (2) -
 In^{3+} 2.10^{-3} M+InAEDT 2.10^{-3} M; (3) InAEDT 4.10^{-3} M; (4) ---
 InAEDT 4.10^{-3} M+InAEDT 2.10^{-3} M.

y cuya altura debiera ser proporcional a la concentración de -- complexonato en disolución. Este hecho es suficiente como para indicar que el complexonato de indio no va a ser electroactivo en las condiciones experimentales en que se ha llevado a cabo -- el trazado de la curva $i-E$.

Si se añade a esta solución la cantidad de AEDT necesaria para complejar todo el In^{3+} libre, obtenemos la curva --- $i-E$ (3), que corresponderá al voltamperograma de una disolución de complexonato de indio $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. En ella podemos apreciar que ha desaparecido la onda correspondiente al ion In^{3+} libre en disolución, pero no aparece ninguna onda de reducción del complexonato formado, como ya habíamos visto en la curva anterior. -- Evidentemente en estas condiciones el potencial a intensidad nula no es un potencial de equilibrio, sino un potencial límite.

Si se añade, por último, un exceso de AEDT de manera que se obtenga una disolución formada por complexonato de indio $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y AEDT libre $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, resulta una curva intensidad-potencial obtenida con el electrodo de $\text{In}(\text{Hg})$ como la curva (4) de la figura 68, que como se aprecia reproduce casi exactamente la curva (3) de esta misma figura. En consecuencia, puede concluirse que dicho electrodo no responde en absoluto al complexonato de indio, por lo que no se pueden obtener potenciales de equilibrio, y por tanto no se puede estudiar el complejo $\text{In}(\text{III})\text{-AEDT}$ por potenciometría directa a intensidad cero.

Para comprobar este extremo se realiza un estudio --- voltamperométrico idéntico al detallado anteriormente, pero poniendo las disoluciones a $\text{pH} = 4,8$ con tampón AcOH/AcO^- (la no precipitación del catión In^{3+} como $\text{In}(\text{OH})_3$ a ese pH nos indica la formación de complejos del tipo $\text{In}(\text{AcO}^-)_n^{(3-n)+}$). Este estudio aparece detallado en la figura 69 y nos muestra cómo, en --

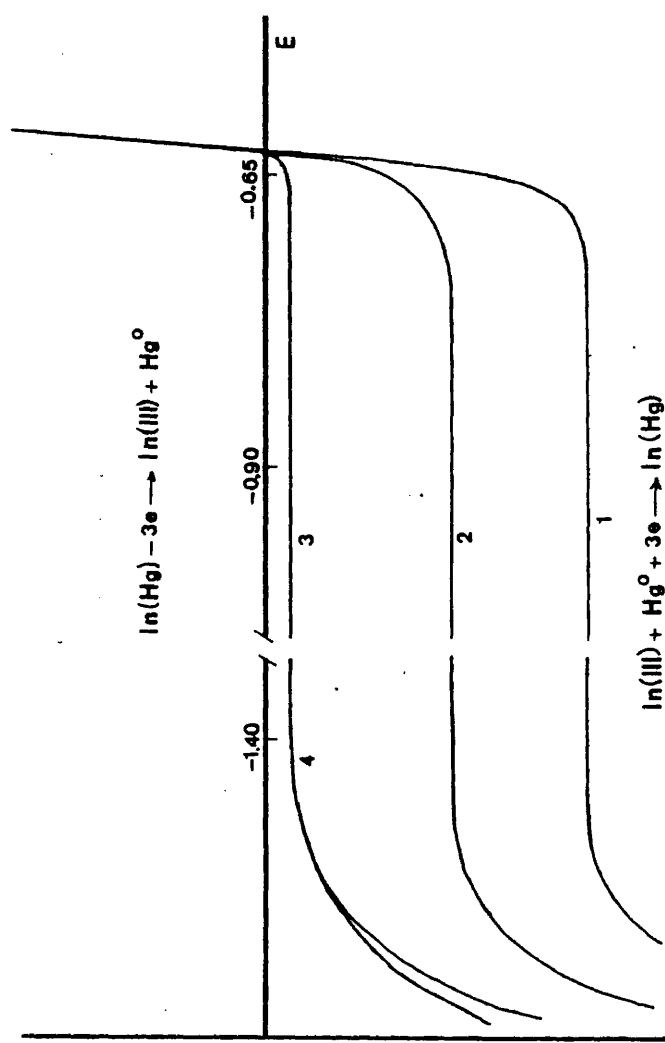
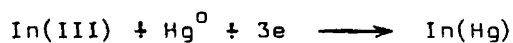


Fig. 69.— Curvas i - E sobre un electrodo de gota colgante de In(Hg) a $\text{pH}=4,8(\text{AcOH/AcO}^-)$, $S=20\mu\text{A}$, $v=10\text{mV/s}$, $E_b=-1.65\text{V}$ de: (1) $\text{In(III)} 4.10^{-3}\text{M}$; (2) $\text{In(III)} 2.10^{-3}\text{M} + \text{InAEDT } 2.10^{-3}\text{M}$; (3) $--$ $\text{InAEDT } 4.10^{-3}\text{M}$; (4) $\text{InAEDT } 4.10^{-3}\text{M} + \text{AEDT } 4.10^{-3}\text{M}$.

esas condiciones experimentales, tampoco el electrodo de amalgama de indio es sensible al complexonato de indio, ni al exceso de complexona una vez complejoado todo el indio presente en solución, por lo que definitivamente se desecha la posibilidad de estudiar este sistema mediante el método potenciométrico de --- RINGBOM-HARJU.

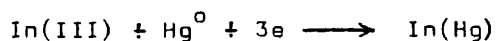
En la figura 70 están representadas una serie de curvas i - E , similar a la realizada para el sistema InAEDT, correspondientes al complejo de In(III) con ácido nitrilotriacético - (ANT).

En la curva (1) de esta figura se representa el voltamperograma de una solución de In(III) $4 \cdot 10^{-3} M$, tamponada a $pH = 4,8$ con $AcOH/AcO^-$, obteniéndose una onda en reducción correspondiente a:



y apareciendo, en oxidación, al mismo potencial la barrera de -- oxidación de la amalgama, obteniéndose, pues, una respuesta reversible del electrodo de In(Hg) a los iones In(III).

La curva (2) es la curva i - E de una solución tamponada con $AcOH/AcO^-$ a $pH = 4,8$ que contiene InANT $2 \cdot 10^{-3} M$ y In(III) $2 \cdot 10^{-3} M$, utilizando como electrodo de trabajo el electrodo gotero de In(Hg). Como ocurría en el caso del complejo de In(III) - con AEDT, la altura de la onda correspondiente a la reacción:



disminuye a la mitad con respecto a la curva (1), pero tampoco aparece la onda que correspondería a la reducción del complejo

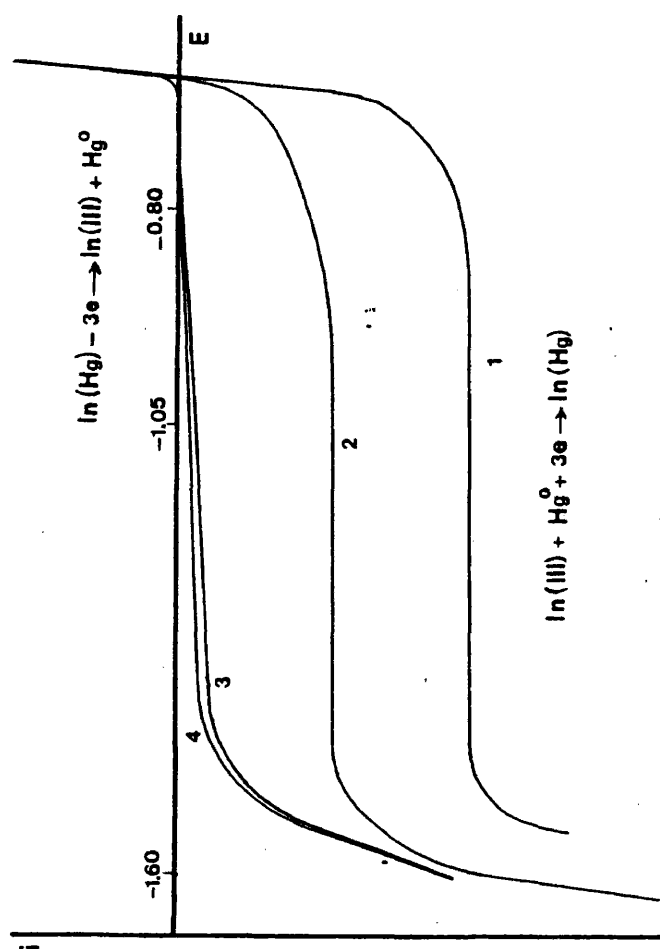


Fig.70.- Curvas i - E sobre un electrodo de gota colgante de $\text{In}(\text{Hg})$

a pH 4,8 (AcOH/AcO^-), $S=20\mu\text{A}$, $v=10\text{mV/s}$, $E_b=-1,60\text{V}$ de:

(1) $\text{In}(\text{III})$ 4.10^{-3}M ; (2) $\text{In}(\text{III})$ $2.10^{-3}\text{M} + \text{InANT}$ 2.10^{-3}M ; (3)

InANT 4.10^{-3}M ; (4) InANT $4.10^{-3}\text{M} + \text{InANT}$ 2.10^{-3}M .

InANT formado, según la reacción:



De este hecho se desprende que el electrodo de amalgama de indio tampoco va a responder reversiblemente al complejo de In(III) con ANT, como puede comprobarse de la observación de las curvas (3) y (4) de la figura 70, que representan, respectivamente, las curvas i - E de una solución de complejo InANT 4.10^{-3}M y de una disolución de InANT 4.10^{-3}M que contiene además un exceso de ANT 2.10^{-3}M . En efecto, como puede constatarse en la figura, en las condiciones del cálculo de la constante de formación del complejo, que como sabemos presupone la existencia de un exceso de ligando, no se pueden obtener potenciales de equilibrio, con el electrodo de gotas de In(Hg), por lo que tampoco podrá estudiarse el sistema In(III)-ANT por el método potenciométrico directo de RINGBOM-HARJU.

En la figura 71 se representan las curvas i - E correspondientes al sistema In(III)-AIDA (ácido iminodiacético). La curva (1) es el voltamperograma de una disolución de In^{3+} libre a pH 3,3, de concentración 2.10^{-3}M , dando lugar a la onda de reducción repetidamente comentada en este apartado, y midiéndose, con el electrodo de In(Hg), un potencial de equilibrio a intensidad nula. La curva (2) representa la curva i - E de una solución que contiene $[\text{InAIDA}] = 2.10^{-3}\text{M}$ y $[\text{AIDA}] = 2.10^{-3}\text{M}$ a pH = 3,3. Como se puede apreciar, en este caso sí que se produce un desplazamiento de la curva que indica la formación del complejo y además se logra un potencial de equilibrio, es decir una respuesta reversible del electrodo al exceso de complejante.

Por lo tanto la onda que aparece en reducción corres-

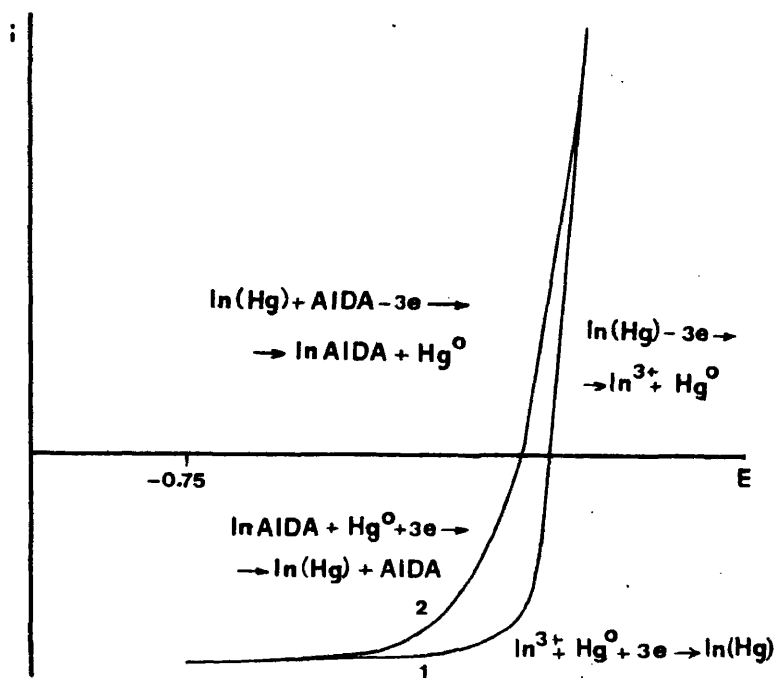
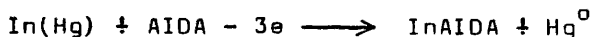


Fig. 71.—Curvas i - E sobre un electrodo de gota colgante de $\text{In}(\text{Hg})$ a $\text{pH}=3,3$, $S=10\mu\text{A}$, $v=10\text{ mV/s}$, $E_b = -0,75\text{V}$ de: (1) $\text{In}^{3+} 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$; (2) $\text{InAIDA} 2 \cdot 10^{-3}\text{M} + \text{AIDA} 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

pondería en este caso a la reacción:



mientras que en oxidación, a potenciales más negativos que en ausencia de exceso de complejante, se produce la oxidación de la amalgama según la reacción:



El pequeño desplazamiento que se produce entre las curvas i-E trazadas en ausencia de complejo (sólo con ion In^{3+} libre) y en presencia de un exceso de complejante, al mismo pH y con el mismo electrodo, nos indica que la constante condicional a ese pH de estabilidad del complejo formado es muy pequeña, y por tanto el potencial a intensidad nula que adopta el electrodo en presencia de ion In^{3+} libre no se diferencia mucho (aunque sí lo suficiente como para realizar el cálculo de la constante con precisión) del que adopta en presencia de un pequeño exceso de complejante. Esa es la razón por la que apenas se diferencia, en la figura 71, la onda correspondiente a la oxidación de la amalgama en presencia de AIDA en exceso de la oxidación de la amalgama en ausencia de AIDA.

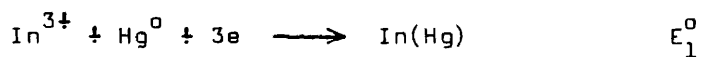
Por consiguiente puede concluirse que este sistema puede utilizarse para ser estudiado por potenciometría directa, y con un electrodo de gota colgante de amalgama de indio, mediante el método de RINGBOM-HARJU.

El resto de los sistemas que estudiaremos en este capítulo presentan curvas i-E totalmente análogas a las representadas en la figura 71 para los complejos In(III)-AIDA , por lo

que no se exponen de un modo particular para cada sistema con - el fin de no repetir muchas veces una misma idea.

III.5.3.- Calibrado del electrodo de amalgama de indio.

El equilibrio de transferencia electrónica que se estudia es:



cuyo potencial de equilibrio dado por la ecuación de NERNST será:

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{3} \log \left(\frac{[\text{In}^{3+}]}{[\text{In(Hg)}]} \right)$$

trabajando a una fuerza iónica constante. El catión In^{3+} precipita como In(OH)_3 blanco a un pH 3,6 aproximadamente, cuando la $[\text{In}^{3+}] = 10^{-2} \text{ M}$ (176), por lo que se nos presentan dos opciones con vistas a obtener una relación numérica entre el potencial medido con el electrodo de gotas de In(Hg) y la actividad del catión In^{3+} libre en disolución.

Una primera opción consiste en tamponar a pH = 1,0 -- con HClO_4 las disoluciones conteniendo distintas concentraciones de catión In^{3+} , representando a continuación los potenciales de equilibrio medidos frente a los cologarismos de las concentraciones de In^{3+} , ya que:

$$E_{\text{medido}} = E_1^0 - m \text{pIn}^{3+}$$

para una concentración de In metálico en la amalgama constante.

De este modo, y midiendo con ayuda del electrodo de - gotas de In(Hg) (se utiliza una gota nueva para cada medida del potencial) los potenciales de disoluciones de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ de concentraciones: 10^{-4}M , $2 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$, 10^{-3}M , $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$, y 10^{-2}M , todas ellas tamponadas a $\text{pH} = 1,0$, obtenemos la recta (1) representada en la figura 72. La ordenada en el origen y la pendiente de esta recta proporcionan los siguientes valores:

$$E_1^0 = -465 \pm 1 \text{ mV} \quad ; \quad m = -20 \pm 0,03 \text{ mV}$$

(el valor de E_1^0 es el obtenido para una concentración de In en la amalgama de 10^{-2}at-g/l en todas las ocasiones). En las condiciones de experimentación descritas, y con el montaje potenciométrico detallado en el apartado III.1.1., se crea un potencial de unión líquida (U_j) entre la célula de medidas y el compartimento separado donde está sumergido el electrodo de referencia, que tiene que sumarse al valor del potencial E_1^0 obtenido de la recta de calibrado. El valor de U_j en las condiciones experimentales anteriormente expuestas se calcula de forma análoga a como se hizo en el apartado III.2.2., mediante la fórmula simplificada de HENDERSON, sabiendo que la conductividad equivalente límite del ion ClO_4^- es en $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ de 67,3, y resultando un valor de:

$$U_j = 27,3 \text{ mV}$$

Por lo tanto, se obtiene un valor de E_1^0 de:

$$E_1^0 = -465 \pm 27,3 \text{ mV} = -438 \pm 0,5 \text{ mV}$$

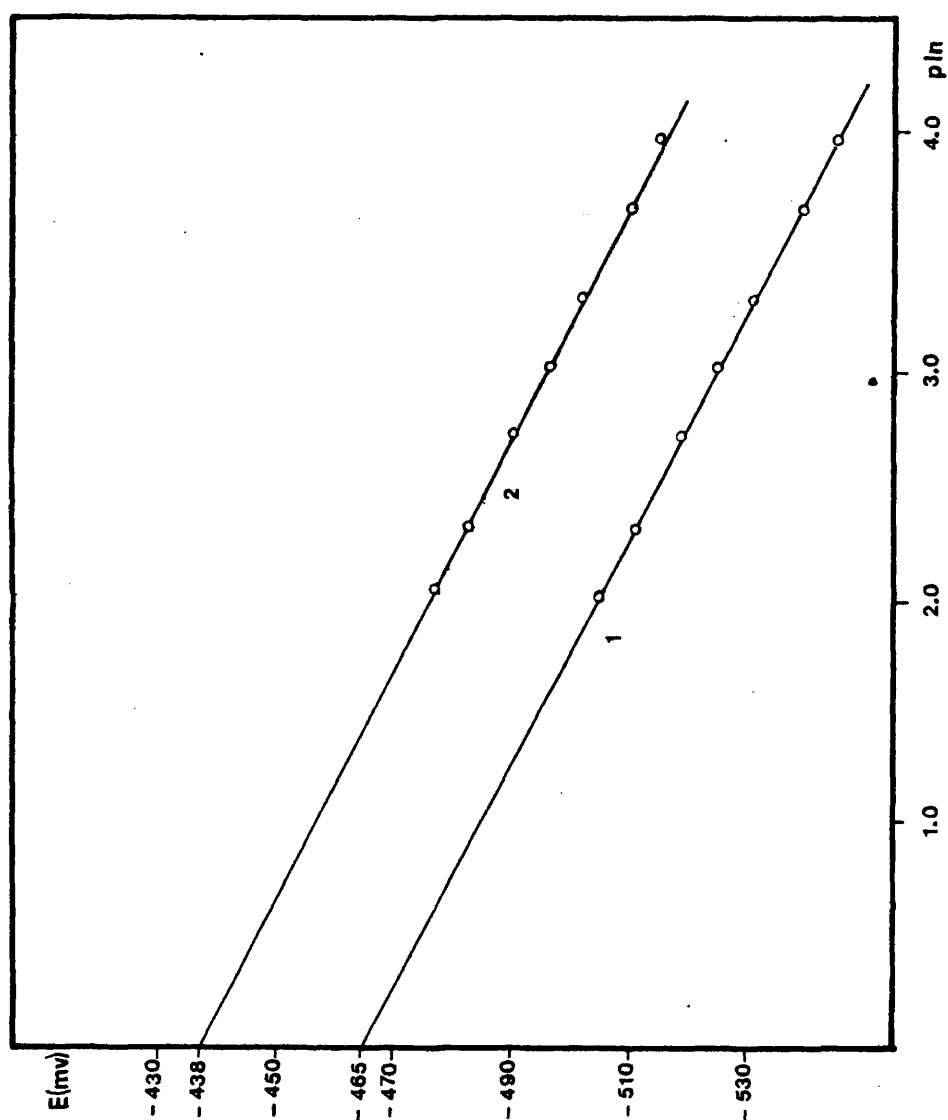


Fig.72.-Calibrado del electrodo de amalgama líquida de indio; recta (1) a $\text{pH} = 1,0$; recta (2) a valores de pH entre 2,7 y 3,4 , donde $U_j = 0$ mV.

La segunda opción consiste en medir el potencial de - disoluciones conteniendo diferentes concentraciones de catión - In^{3+} , ajustando la fuerza iónica de todas ellas a 0,1M con KNO_3 , y manteniendo constante la temperatura, a valores de pH donde - el potencial de unión líquida sea absolutamente despreciable. - Teniendo en cuenta esta condición, y la de precipitación del hídrido de indio se obtiene un rango de valores de pH entre 2,7 y 3,4 donde se puede medir directamente la actividad del catión In^{3+} libre en disolución, y obtener, mediante la representación gráfica de los potenciales de equilibrio medidos frente a pIn^{3+} , una recta que nos proporciona los valores de E_1^0 (para una concentración de In metálico en la amalgama de 10^{-2} at-g/l) y m, -- sin necesidad de tener en cuenta el potencial de unión. Siguiendo este proceso experimental se ha obtenido la recta (2) de la figura 72, donde podemos apreciar que se consigue un valor de - $E_1^0 = -438$ mV, totalmente idéntico al que resultaba en el primer procedimiento.

La relación entre los potenciales que se miden durante la valoración de las soluciones problema y la actividad del ion indio (III) vendrá dada, pues, por:

$$\text{pIn} = \frac{-438 - E(\text{mV})}{20,0}$$

Es muy importante reseñar el hecho de que este calibrado corresponde a un electrodo generado coulombimétricamente - del modo anteriormente expuesto. Como a lo largo de la fabricación del electrodo pueden producirse algunos fenómenos no controlados, es imprescindible para lograr medidas precisas de la actividad del catión libre, que cada electrodo fabricado sea individualmente calibrado antes de su utilización en el estudio -

de constantes de formación de complejos. Como es lógico, no deben producirse grandes diferencias entre los calibrados de los distintos electrodos fabricados, si bien nosotros hemos observado experimentalmente que pueden variar las ordenadas en el origen de las rectas obtenidas al calibrar los distintos electrodos, en ± 5 mV como máximo. Este problema se soluciona fácilmente utilizando para cada electrodo su calibrado particular, realizado antes de su empleo, o bien, refiriendo todos los calibrados a uno que se toma como patrón, mediante la suma, a todos los potenciales medidos con un electrodo, de la diferencia entre el E_1^0 patrón y el E_1^0 obtenido con el electrodo que se utiliza. Por ejemplo, supongamos que se toma como patrón el calibrado que suministra un $E_1^0 = -438$ mV, y supongamos que se va a utilizar un electrodo con el que, midiendo los potenciales de disoluciones de diferentes concentraciones de In^{3+} libre, se consigue un calibrado en el que $(E_1^0)' = -433$ mV. Pues bien, cuando se utilice este electrodo en el cálculo de las constantes de formación de complejos, se sumarán a todos los potenciales medidos $-(-5)$ mV, que es la diferencia entre E_1^0 y $(E_1^0)'$, pudiéndose utilizar de este modo la relación:

$$p\text{In} = \frac{-438 - [E_{\text{medido}} + (-5 \text{ mV})]}{20,0}$$

Nosotros, en lo que sigue, utilizaremos siempre este método con el fin de referir las tablas de resultados que se consigan en cada caso particular a un mismo calibrado.

También conviene resaltar el hecho de que cada medida individual del potencial se efectúa con una gota nueva de amalgama, tirando la gota anterior (que sirvió para una medida de potencial precedente) al fondo de la célula de medidas con un

ligero golpe sobre la cabeza del electrodo de KEMULA.

Por último, se ha estudiado la variación con el tiempo del potencial medido con una gota de In(Hg) de una disolución de $[In^{3+}] = 10^{-4} M$, a $\mu = 0,1 M$ con KNO_3 , resultando:

t(minutos)	0	1	2	3	5	7	10
E(mV)	-515	-515	-515	-515	-515	-515	-515

lo que demuestra la gran precisión y estabilidad con que pueden tomarse las medidas de potencial desde el primer instante de la vida de la gota.

III.5.4.- Determinación de constantes de formación de complejos de In(III) con diferentes reactivos complejantes.

En este apartado vamos a aplicar el método potenciométrico de RINGBOM-HARJU a la determinación de las constantes de estabilidad de complejos de In(III) con complejantes a los que responda reversiblemente el electrodo de In(Hg) utilizado, como vimos en el apartado III.5.2. para el caso de los complejos --- In(III)-AIDA.

La acidez del catión In^{3+} ha sido considerada mediante la introducción del coeficiente $\alpha_{In(OH)}$, de modo que:

$$[In^{3+}] = [In^{3+}] \alpha_{In(OH)}$$

Como valores de $\alpha_{In(OH)}$ se han tomado los dados por

A.RINGBOM (153). Estos valores se basan en las constantes de hidrólisis recopiladas por el mismo autor, las cuales, en el caso del In(III), están calculadas a fuerza iónica 3M y a 25°C. No realizamos su conversión a la fuerza iónica empleada por nosotros en nuestro trabajo ya que no se conocen los valores exactos de los coeficientes de actividad individuales, por lo que resulta difícil introducir correcciones muy exactas, que, además, presentan escaso valor práctico.

De todas formas, la razón fundamental que nos permite adoptar los valores de $\log \alpha_{\text{In(OH)}}$ sin tener en cuenta estas correcciones es que, con los complejantes estudiados en este capítulo, no ha habido necesidad de llegar a valores de pH lo suficientemente altos como para que la reacción de formación de complejos hidroxilados del In(III) sea siquiera medianamente importante, por lo que la diferencia entre $[\text{In}^{3+}]$ y $[\text{In}^{3+}]$ va a ser muy pequeña, casi insignificante, y puede tenerse en cuenta, de un modo bastante aproximado mediante el coeficiente $\alpha_{\text{In(OH)}}$ sin corregir. Los valores tomados resultan de la ecuación:

$$\alpha_{\text{In(OH)}} = 1 + 10^{-7,0} [\text{H}^+]^{-1}$$

Todos los reactivos complejantes empleados son de calidad analítica. Las disoluciones con las que hemos trabajado, previamente desoxigenadas, han sido termostatzadas a $25 \pm 1^\circ\text{C}$, y la fuerza iónica de todas ellas se ha fijado a 0,1M con KNO_3 .

III.5.4.1.- Complejos In(III)-Acido iminodiacético (AIDA).

El ácido iminodiacético o ácido diglicolamídico tiene

como valores de los cologarítmicos de las constantes de disociación sucesivas a 25°C y $\mu = 0,1\text{M}$ (KNO_3) (207, 208):

2,58; 9,33

por lo que los valores de $\alpha_{\text{AIDA(H)}}$ se obtendrán a partir de la ecuación:

$$\alpha_{\text{AIDA(H)}} = 1 + 10^{9,33} [\text{H}^+] + 10^{11,91} [\text{H}^+]^2$$

III.5.4.1.1.- Complejo 1:1 In(III)-AIDA.

Con el fin de estudiar los complejos de estequiometría 1:1, se han utilizado distintas concentraciones molares -- iniciales de catión In(III) y de AIDA, pero siempre manteniendo una relación de:

$$\frac{C_{\text{In(III)}}}{C_{\text{AIDA}}} = \frac{1}{2}$$

desde $C_{\text{In(III)}} = 10^{-4}\text{M}$ hasta $C_{\text{In(III)}} = 2 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

Tomemos por ejemplo la serie de medidas realizada con unas concentraciones iniciales de:

$$\frac{C_{\text{In}}}{C_{\text{AIDA}}} = \frac{10^{-4}\text{M}}{2 \cdot 10^{-4}\text{M}}$$

Con ayuda del electrodo de gotas de In(Hg) y midiendo el potencial que va adoptando sucesivamente esta disolución, -- cuando se la neutraliza con KOH de concentración adecuada, a cada valor de pH, se pueden calcular, a partir de los valores experimentales, los datos que se hallan expuestos en la tabla --

LXXVII.

En la figura 73 se han representado los puntos experimentales dados por la ecuación:

$$\Sigma_{1:1} = pIn + \log \alpha_{AIDA(H)} + \log \left(\frac{[InAIDA]'}{[AIDA]'} \right)$$

en función del pH ($\Sigma_{1:1} = f(pH)$), resultando una gráfica en la que la ordenada del tramo paralelo al eje de abscisas nos proporciona el valor de $\log K_{InAIDA}^{In,AIDA}$, es decir:

$$\log K_{InAIDA}^{In,AIDA} = 10,23$$

Se ha comprobado experimentalmente que las diferencias existentes entre los resultados obtenidos en las distintas series de medidas con diferentes concentraciones iniciales de catión, caen dentro de la precisión con que puede determinarse la constante de formación del complejo, por lo que puede afirmarse que el valor de la constante obtenida es independiente de la concentración inicial de In(III) que se tome, siempre que se mantenga la relación de $C_{In(III)}/C_{AIDA} = 0,5/1$, en el rango estudiado por nosotros.

La rama ascendente que se produce a los valores de pH más altos del rango estudiado no puede asignarse a la formación de complejos ternarios hidroxilados, debido a que en ella se observa experimentalmente la precipitación del hidróxido de indio, por lo que el potencial medido en esa zona de pH, no corresponde únicamente a la concentración de In^{3+} libre que deja el complejo, y por lo tanto no proporciona una información válida acerca de la posible existencia de los complejos del tipo $InAIDA(OH)_x$, ya que el aumento en el pIn puede muy bien ser de-

TABLA LXXVII

Determinación de la constante de formación del complejo 1:1 In(III)-AIDA (ácido iminodiacético) a partir de medidas de potencial y de pH.

(50 ml de solución donde $C_{In} = 10^{-4} M$, $C_{AIDA} = 2 \cdot 10^{-4} M$, $\mu = 0,1 M$ con $-KNO_3$, $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pIn	$\log \alpha_{AIDA(H)}$	$\log \left(\frac{\angle^-(InAIDA)'_7}{\angle^-AIDA'_7} \right)$	$\Sigma_{1:1}$
0,00	2,66	-521	4,15	6,93	-0,77	10,31
1,76	2,90	-522,5	4,23	6,60	-0,61	10,22
2,64	3,09	-524,5	4,33	6,36	-0,47	10,22
3,26	3,30	-527	4,45	6,11	-0,34	10,22
3,80	3,47	-529,5	4,58	5,91	-0,25	10,24
4,18	3,74	-533,5	4,78	5,62	-0,16	10,24
4,32	3,90	-536	4,90	5,45	-0,12	10,23
4,48	4,13	-540	5,10	5,21	-0,08	10,23
4,54	4,29	-543,5	5,28	5,05	-0,05	10,28
4,62	4,50	-549	5,55	4,84	-0,03	10,36
4,68	4,73	-556,5	5,93	4,60	-0,01	10,52
4,74	5,02	-570,5	6,63	4,31	0,00	10,94
4,84	5,37	-589,5	7,58	3,96	0,00	11,54

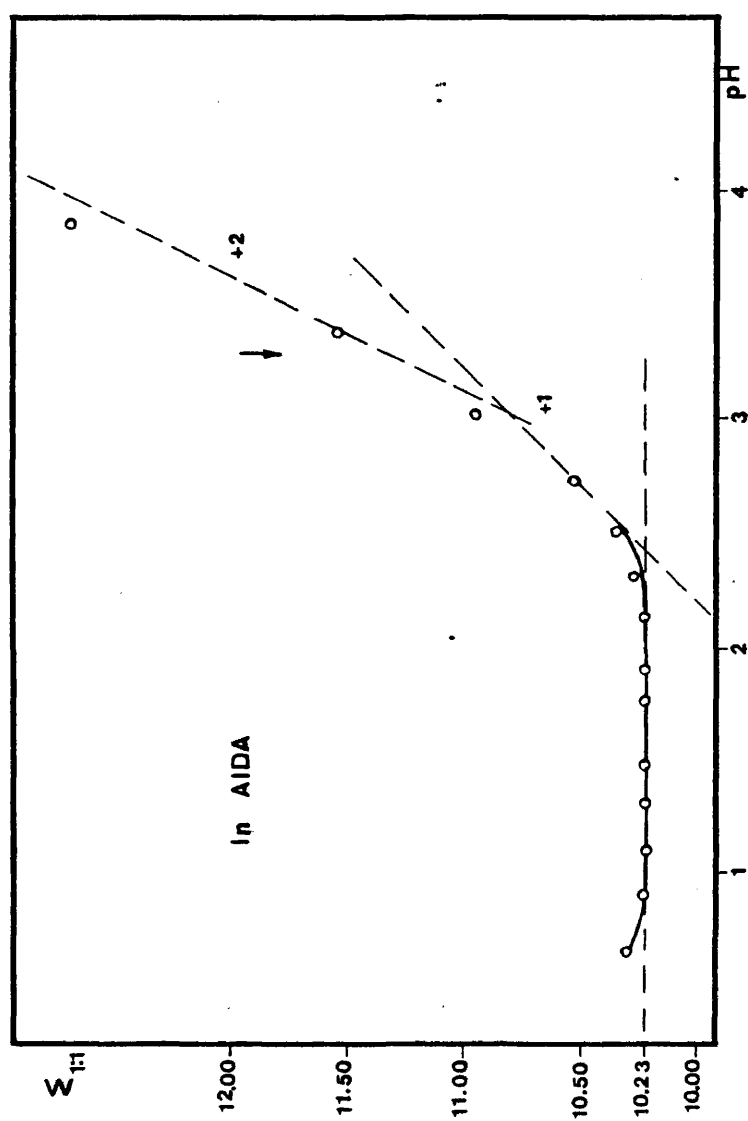


Fig.73.- Determinación potenciométrica por el método de RINGBOM-

-HARJU de la constante de formación del complejo 1:1 --

In(III)-AIDA.

bido a la destrucción del complejo InAIDA para dar lugar a ----
In(OH)₃ más estable en esos valores de pH.

Un elemental estudio estadístico de cinco determina--
ciones nos proporciona los siguientes resultados:

Serie nº	$\log K_{\text{InAIDA}}^{\text{In,AIDA}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	10,23				
2	10,27				
3	10,15	10,21	0,046	0,021	10,21 \pm 0,06
4	10,22				
5	10,18				

para un margen de confianza del 95% ($t = 2,776$).

III.5.4.1.2.- Complejo 1:2 In(III)-AIDA.

Debido a que no existe posibilidad de formación de --
complejos entre el In(III) y el ácido iminodiacético de este---
quiometrías superiores a la 1:2, extremo éste que, como se apre-
ciará en este apartado, se ha comprobado experimentalmente, es
posible utilizar un gran exceso de ligando con respecto a la --
concentración inicial de In(III), para determinar la constante
de estabilidad del complejo In(AIDA)₂.

Las concentraciones molares iniciales utilizadas han
sido:

$$C_{\text{In}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad ; \quad C_{\text{AIDA}} = 10^{-2} \text{ M}$$

Neutralizando una disolución de este tipo con KOH, y
midiendo el pIn y el pH, se pueden calcular, en cada punto de -

la valoración, todos los sumandos de la expresión:

$$pIn + 2 \log \alpha_{AIDA(H)} + \log \left(\frac{[^{-}(InAIDA_2)']}{[^{-}AIDA']^2} \right) = \Sigma_{1:2}$$

Los datos experimentales y los calculados a partir -- de ellos se encuentran recogidos en la tabla LXXVIII.

En esta ocasión no es necesario acudir a la representación gráfica de $\Sigma_{1:2} = f(pH)$ ya que, como se observa en la - tabla LXXVIII, todo el intervalo de pH estudiado corresponde a un mismo valor del sumatorio $\Sigma_{1:2}$ (naturalmente se consideran dos valores de $\Sigma_{1:2}$ como iguales cuando su diferencia es más - pequeña que la precisión con que puede hacerse una lectura de - potencial).

Conviene señalar aquí el hecho de que el término ---- $\log ([^{-}(InAIDA_2)'] / [^{-}AIDA']^2)$ se ha calculado sin considerar el posible complejo ternario básico $InAIDA(OH)$, es decir considerando como $\alpha_{AIDA(H,OH)} = 1$. Ahora bien, se ha comprobado experimentalmente que la introducción de esa hipotética reacción co lateral del complejo $InAIDA$ con los iones OH^{-} no modifica en -- una cantidad apreciable el valor de dicho término.

Se ha observado asimismo que las medidas de potencial efectuadas a los valores más altos de pH no pueden hacerse con excesiva precisión, pues parece producirse una relativa irreversibilidad del sistema estudiado a valores altos de pH. Como las medidas efectuadas en todo el intervalo de pH que se expone en la tabla LXXVIII, son suficientes para definir con la precisión requerida la zona de $\Sigma_{1:2} = f(pH)$ útil para calcular la constante del complejo $In(AIDA)_2$, no hemos profundizado en el fenómeno anteriormente mencionado.

Los resultados obtenidos en cinco experiencias conse-

TABLA LXXVIII

Determinación potenciométrica mediante el método de - RINGBOM-HARJU de la constante de estabilidad del complejo ----- $\text{In(III)}-(\text{AIDA})_2$, mediante medidas simultáneas de potencial y de pH.

(50 ml de solución donde $C_{\text{In}}=2 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $C_{\text{AIDA}}=10^{-2}\text{M}$, $\mu=0,1\text{M}$ con - KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pIn	$2\log \alpha_{\text{AIDA(H)}}$	$\log\left(\frac{[\text{InAIDA}_2]'}{[\text{AIDA}]'^2}\right)$	$\Sigma_{1:2}$
0,00	2,91	-564	6,30	13,17	0,29	19,76
1,96	3,11	-573,5	6,78	12,66	0,32	19,76
3,34	3,30	-582	7,20	12,22	0,35	19,77
4,26	3,50	-590,5	7,63	11,76	0,36	19,75
4,88	3,69	-598,5	8,03	11,34	0,37	19,74
5,30	3,89	-607	8,45	10,92	0,38	19,75
5,66	4,15	-617,5	8,98	10,38	0,38	19,74
5,82	4,32	-624	9,30	10,04	0,38	19,72
5,92	4,49	-631	9,65	9,69	0,38	19,72
6,00	4,70	-639	10,05	9,27	0,38	19,70
6,08	5,03	-652,5	10,73	8,60	0,39	19,72
6,12	5,55	-673,5	11,78	7,56	0,39	19,73

cutivas han sido:

Serie nº	$\log K_{\text{In(AIDA)}_2}^{\text{In,2AIDA}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	19,73				
2	19,59				
3	19,80	19,67	0,093	0,042	$19,67 \pm 0,11$
4	19,62				
5	19,60				

con un margen de confianza del 95% ($t = 2,776$).

III.5.4.1.3.- Corrección matemática de la constante de forma ---
ción del complejo 1:1, InAIDA, a partir de la ---
constante de estabilidad del complejo 1:2, ----
In(AIDA)₂.

En los casos en que la constante de formación del complejo 1:1 y la del complejo 1:2 a partir del 1:1 (es decir $K_{\text{ML}_2}^{\text{ML,L}}$) sean muy próximas, puede ocurrir que, debido a las condiciones experimentales de la determinación de la constante de estabilidad del complejo 1:1, que, como se ha precisado a lo largo de todo el trabajo, consisten en operar con una concentración total de ligando doble de la de catión metálico, se produzca una estabilización errónea de dicho complejo 1:1, a causa de la formación de algo de complejo 1:2, pudiendo existir mezclas de complejos de diferentes estequiometrías, hecho que debe tenerse en cuenta con el fin de poder aportar unos resultados lo más precisos posible.

Este punto ha sido tenido en cuenta calculando el sumando $\log ([\text{L}^-(\text{ML})'] / [\text{L}^-'])$ de la ecuación (45) (parte teórica)

(término corrector matemático que añadido a la suma de $pM + \log \alpha_{L(H)}$ proporciona los valores de $\Sigma_{1:1}$), introduciendo en el balance de masas un nuevo sumando que es la concentración total de complejo $(ML_2)'$, es decir:

$$v_i \cdot C_M = v_t (\angle^{-M'} + \angle^{-ML}') + \angle^{-ML_2}') \quad (127)$$

$$v_i \cdot C_L = v_t (\angle^{-L'} + \angle^{-ML}') + 2\angle^{-ML_2}') \quad (128)$$

Despejando $\angle^{-ML}')$ de la ecuación (127) y \angle^{-L}' de la ecuación (128), en la cual sustituimos el valor de $\angle^{-ML}')$ extraído de (127) se obtiene:

$$\frac{\angle^{-ML}')}{\angle^{-L}'} = \frac{v_i/v_t \cdot C_M - \angle^{-M'} - \angle^{-ML_2}')}{v_i/v_t \cdot (C_L - C_M) + \angle^{-M'} - \angle^{-ML_2}')}$$

ecuación (46) de la parte teórica, donde $\angle^{-M'} = \angle^{-M} \cdot \alpha_{M(OH)}$

El término $\angle^{-ML_2}')$ se puede calcular siguiendo el siguiente razonamiento:

Tomemos la constante condicional $K_{(ML_2)}^{M, 2L'}$:

$$K_{(ML_2)}^{M, 2L'} = \frac{\angle^{-ML_2}')}{\angle^{-M} \angle^{-L'}^2}$$

de donde:

$$\angle^{-ML_2}') = K_{(ML_2)}^{M, 2L'} \cdot \angle^{-M} \angle^{-L'}^2$$

y como además se sabe que $K_{(ML_2)}^{M, 2L'} = K_{ML_2}^{M, 2L} \cdot \frac{\alpha_{ML_2(H, OH)}}{\alpha_{L(H)}^2}$

podemos escribir finalmente:

$$\angle^-(ML_2)' = K_{ML_2}^{M,2L} \cdot \frac{\alpha_{ML_2(H,OH)}}{\alpha_{L(H)}^2} \angle^-_M \angle^-_{L'}^2 \quad (129)$$

Volviendo de nuevo al balance de materia considerado, el cual está representado por las ecuaciones (127) y (128), y restando ambas, puede obtenerse:

$$\angle^-(ML_2)' = -\frac{V_i}{V_t}(C_L - C_M) + \angle^-_{M'} - \angle^-_{L'} \quad (130)$$

Con las ecuaciones (129) y (130) hemos formado un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas ($\angle^-_{L'}$ y $\angle^-(ML_2)'$), de cuya resolución se obtiene:

$$\angle^-_{L'} = \frac{-1 \pm \sqrt{1 - 4 K_{ML_2}^{M,2L} \angle^-_M \frac{\alpha_{ML_2(H,OH)}}{\alpha_{L(H)}^2} \left(-\angle^-_{M'} - \frac{V_i}{V_t}(C_L - C_M) \right)}}{2 K_{ML_2}^{M,2L} \angle^-_M \frac{\alpha_{ML_2(H,OH)}}{\alpha_{L(H)}^2}} \quad (131)$$

sustituyendo el valor de $\angle^-_{L'}$, calculado por la ecuación (131) en cualquiera de las ecuaciones (129) ó (130), se obtiene el valor de $\angle^-(ML_2)'$, el cual, sustituido a su vez en la ecuación (46) de la parte teórica, permite obtener el valor de $\log \frac{\angle^-(ML_2)'}{\angle^-_{L'}}$ buscado.

En los casos donde la constante $K_{ML,L}^{ML,L}$ tome un valor muy cercano al de la constante $K_{ML}^{M,L}$, es decir en los casos donde sea interesante introducir las correcciones detalladas en el presente apartado, y cuando la reacción de formación del complejo ML_2 sea totalmente cuantitativa, es posible calcular la constante de formación del mencionado complejo ML_2 ($K_{ML_2}^{M,2L}$) tra-

bajando con una disolución que contenga un gran exceso de complejoante con respecto a la concentración inicial de catión metálico, sin necesidad de tener en cuenta para nada la formación de complejos de estequiometría 1:1. Este hecho se ha comprobado experimentalmente en el caso de los complejos In(III)-AIDA. En efecto, tomemos los datos recogidos en la tabla LXXVIII, que corresponden a una disolución donde $C_{In} = 2 \cdot 10^{-4} M$ y $C_{AIDA} = 10^{-2} M$, y calculemos la constante de formación del complejo 1:2, suponiendo que la influencia del complejo de estequiometría 1:1 es totalmente despreciable en los cálculos subsiguientes. Para ello utilizaremos la ecuación:

$$\Sigma_{1:1} = pIn + 2 \log \alpha_{AIDA(H)} + \log \left(\frac{[InAIDA_2]^-}{[AIDA']^2} \right)$$

pero ahora el término $\log ([InAIDA_2]^-/[AIDA']^2)$, se calcula según el balance de materia:

$$\frac{V_i}{V_t} \cdot C_M = [M'] + [ML_2]^-$$

$$\frac{V_i}{V_t} \cdot C_L = [L'] + 2 [ML_2]^-$$

donde la $[ML]^-$ se ha despreciado frente a $[ML_2]^-$, debido a la formación preferente de ML_2 , como consecuencia del gran exceso de ligando utilizado en la determinación.

Combinando adecuadamente las ecuaciones anteriores resulta:

$$\frac{[ML_2]^-}{[L']^2} = \frac{\frac{V_i}{V_t} C_M - [M']}{\left[\frac{V_i}{V_t} C_L - 2 \left(\frac{V_i}{V_t} C_M - [M'] \right) \right]^2} \quad (132)$$

Los resultados logrados de este modo se hallan recogidos en la tabla LXXIX.

TABLA LXXIX

Determinación potenciométrica mediante el método de RINGBOM-HARJU de la constante de formación del complejo In(III)-(AIDA)_2 , sin tener en cuenta la posible formación del complejo 1:1, con la misma disolución y los mismos resultados experimentales que los expuestos en la tabla LXXVIII.

pIn	$2 \log \alpha_{\text{AIDA(H)}}$	$\log \left(\frac{\gamma_{\text{InAIDA}_2}}{\gamma_{\text{AIDA}}^2} \right)$	$\Sigma_{1:2}$
7,63	11,76	0,37	19,76
8,03	11,34	0,38	19,75
8,45	10,92	0,38	19,75
8,98	10,38	0,38	19,74
9,30	10,04	0,38	19,72
9,65	9,69	0,39	19,73
10,05	9,27	0,39	19,71
10,73	8,60	0,39	19,72
11,78	7,56	0,39	19,73

Como es fácil deducir de la comparación de las tablas LXXVIII y LXXIX, los valores obtenidos en ambos casos son idénticos, de donde se sigue que la hipótesis expuesta en este apartado y que, resumiendo, consiste en la posibilidad de calcular la constante del complejo 1:2 sin tener en cuenta la formación del complejo 1:1, cuando se opera con un gran exceso de ligando

frente al catión metálico, y cuando las constantes sucesivas de complejación no tienen valores muy diferentes, es correcta.

Una vez que se ha determinado la constante $K_{ML}^{M,2L}$, del modo anteriormente expuesto, es posible corregir el valor de $K_{ML}^{M,L}$, a partir de las ecuaciones (131), (129) ó (130) y (46), - como ya se ha discutido en el presente apartado.

Tomando la serie de medidas recogidas en la tabla --- LXXVII, y calculando el $\log (\frac{\gamma^-(InAIDA)'_7}{\gamma^-AIDA'_7})$, introduciendo el término $\gamma^-(InAIDA_2)'_7$, se llega a los resultados expuestos en la tabla LXXX.

TABLA LXXX

Determinación potenciométrica de la constante de formación del complejo 1:1, In(III)-AIDA, introduciendo en la corrección matemática la concentración total del complejo 1:2 formado, a partir de los datos experimentales expuestos en la tabla LXXVII.

pIn	$\log \alpha_{AIDA(H)}$	$\log \left(\frac{\gamma^-(InAIDA)'_7}{\gamma^-AIDA'_7} \right)$	$\Sigma_{1:1}$	$p(InAIDA_2)'$
4,23	6,60	-0,65	10,18	5,40
4,33	6,36	-0,52	10,17	5,12
4,45	6,11	-0,41	10,15	4,87
4,58	5,91	-0,32	10,17	4,73
4,78	5,62	-0,23	10,17	4,54
4,90	5,45	-0,20	10,15	4,45
5,10	5,21	-0,14	10,17	4,36
5,28	5,05	-0,10	10,23	4,32
5,55	4,84	-0,06	10,33	4,29
5,93	4,60	-0,03	10,50	4,27

Como es lógico, se ha tomado como valor de $\log K_{\text{In(AIDA)}_2}^{\text{In,2AIDA}}$, el valor medio obtenido en la serie de cinco determinaciones efectuadas de esta constante, y con este valor medio es con el que se ha calculado el término $\log(\frac{K_{\text{In(AIDA)}_2}^{\text{In,AIDA}}}{K_{\text{In(AIDA)}_2}^{\text{In,2AIDA}}})$ de la tabla LXXX.

Como puede apreciarse en dicha tabla, la constante -- obtenida ahora tiene un valor de:

$$\log K_{\text{InAIDA}}^{\text{In,AIDA}} = 10,17$$

que es un valor muy próximo al logrado con la serie en la que -- no se tuvo en cuenta la formación de complejos de estequiometría 1:2.

Corrigiendo, de un modo análogo, cada una de las cinco determinaciones realizadas de esta constante, se obtiene:

Serie nº	$\log K_{\text{InAIDA}}^{\text{In,AIDA}}$ (correg.)	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	10,17				
2	10,21				
3	10,06	10,14	0,059	0,026	$10,14 \pm 0,07$
4	10,15				
5	10,10				

Por consiguiente podemos concluir que a 25°C y $\mu=0,1$ (KNO_3) las constantes sucesivas de formación de complejos In(III)-AIDA resultan ser:

$$\log K_{\text{InAIDA}}^{\text{In,AIDA}} = 10,14 ; \log K_{\text{In(AIDA)}_2}^{\text{InAIDA,AIDA}} = 9,53; \log K_{\text{In(AIDA)}_2}^{\text{In,2AIDA}} = 19,67$$

III.5.4.2.- Complejos In(III)-Acido Tartárico.

El ácido tartárico tiene como fórmula:



Los valores de los cologarismos de las constantes de disociación sucesivas del ácido tartárico a 25°C y $\mu=0,1\text{M}$ son (205,264):

2,88; 3,94

por lo que los valores de $\alpha_{\text{Tar(H)}}$ se calculan a partir de la ecuación:

$$\alpha_{\text{Tar(H)}} = 1 + 10^{3,94} [\text{H}^+] + 10^{6,82} [\text{H}^+]^2$$

J.STARY (205) en su estudio sistemático de extracción de distintos oxinatos metálicos indica que el indio (III) forma con tartrato a pH 2-3 el complejo InTar, y que a pH más altos - se forma probablemente también el complejo In(Tar)₂. Vamos a -- comprobar estos puntos mediante el método potenciométrico, utilizando como electrodo indicador de la actividad del catión metálico, un electrodo de gota colgante de amalgama de indio.

III.5.4.2.1.- Complejo 1:1 In(III)-Acido tartárico.

Debido a la baja estabilidad que se sospechaba poseía este complejo, hemos escogido una relación de concentraciones mo

lares iniciales de catión y de ligando, que, permitiéndonos --- efectuar los cálculos sin una corrección matemática excesiva, - nos asegure la no precipitación del In(III), en la zona de pH de trabajo. La relación tomada es de:

$$\frac{C_{\text{In(III)}}}{C_{\text{Tar}}} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}}$$

Neutralizando esta disolución con KOH y midiendo conjuntamente los valores de pH y de pIn, es posible obtener los - resultados experimentales que, junto con los datos calculados a partir de ellos, se encuentran en la tabla LXXXI.

TABLA LXXXI

Determinación de la constante de estabilidad del complejo 1:1, In(III)-Acido tartárico, a partir de medidas conjuntas de pIn (con un electrodo de In(Hg)) y de pH.

(50 ml de solución donde $C_{\text{In}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{Tar}} = 10^{-3} \text{ M}$, $\mu = 0,1 \text{ M}$ con -- KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$).

KOH(ml)	pH	E(mV)	pIn	$\log \alpha_{\text{Tar(H)}}$	$\log \left(\frac{\gamma_{\text{InTar}}'}{\gamma_{\text{Tar}}'} \right)$	$\Sigma_{1:1}$
1,60	2,41	-507	3,45	2,13	-0,81	4,77
2,42	2,60	-507	3,45	1,81	-0,83	4,43
3,02	2,80	-508,5	3,53	1,50	-0,64	4,39
3,50	3,00	-512	3,70	1,21	-0,40	4,51
3,92	3,20	-518	4,00	0,96	-0,19	4,77
4,20	3,39	-525	4,35	0,75	-0,08	5,02
4,42	3,64	-535,5	4,88	0,52	-0,02	5,38
4,56	3,88	-545,5	5,38	0,35	-0,01	5,72
4,62	4,06	-552,5	5,73	0,26	0,00	5,99

En la figura 74 están representados los puntos experimentales de coordenadas $\Sigma_{1:1}$ y pH, siendo:

$$\Sigma_{1:1} = pIn + \log \alpha_{Tar(H)} + \log \left(\frac{\angle (InTar)'_{-}}{\angle Tar'_{-}} \right)$$

La ordenada del mínimo de la curva experimental --- $\Sigma_{1:1} = f(pH)$ nos da el valor de $\log K_{InTar}^{In,Tar}$, resultando ser:

$$\log K_{InTar}^{In,Tar} = 4,40$$

Se ha realizado una serie de cinco determinaciones de esta constante, obteniendo los siguientes resultados:

Serie nº	$\log K_{InTar}^{In,Tar}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	4,40				
2	4,60				
3	4,57	4,53	0,095	0,043	$4,53 \pm 0,12$
4	4,46				
5	4,62				

con un margen de confianza del 95% ($t = 2,776$).

La rama ascendente de la curva representada en la figura 74 no puede ser asignada a un complejo ternario del tipo $InTar(OH)_x$, ya que, como puede apreciarse, los puntos de dicha rama no se alinean en pendiente (-1) ni en pendiente (-2), lo cual, por otra parte, nos indica la existencia de complejos --- $In(III)$ -Tartárico de estequiometría superior a 1:1 en esa zona de pH.

La poca precisión con que se ha podido determinar la constante de formación de este complejo es debida a que en la -

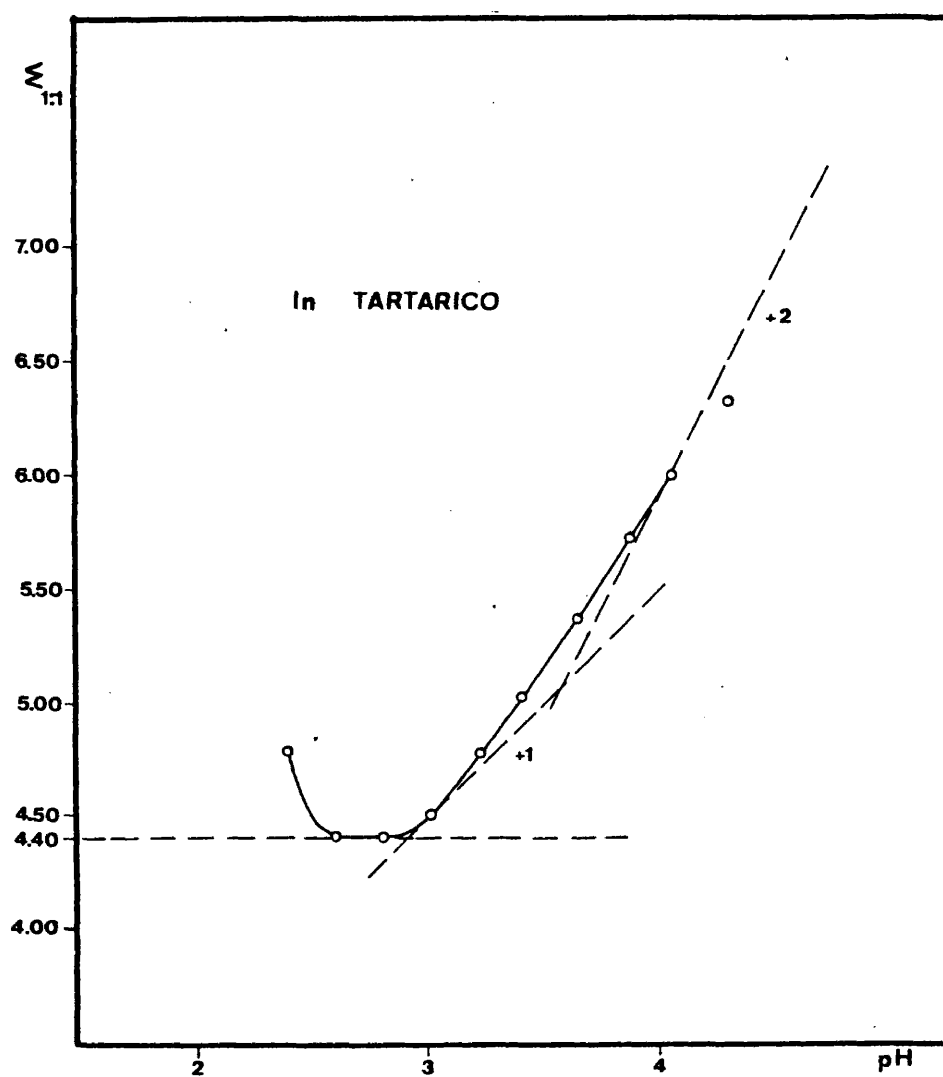


Fig.74.-Determinación potenciométrica por el método de RINGBOM-HARJU de la constante de formación del complejo In(III)-Acido Tartárico de estequiometría 1:1.

zona de pH donde se da el mínimo de la curva experimental ----

$\Sigma_{1:1} = f(\text{pH})$, y que por tanto sirve para calcular el log ---
 $K_{\text{In,Tar}}$, la constante condicional de este complejo es muy baja,
 por lo que el pIn es muy poco diferente de la concentración ini-
 cial total de In (C_{In}), lo que lleva consigo que el término co-
 rrector matemático, $\log (\frac{[\text{InTar}]'}{[\text{Tar}]'})$, tenga mucha im-
 portancia, y por tanto ocurre que una mínima diferencia observa-
 ble de los potenciales medidos, en dos determinaciones distin-
 tes, repercute mucho en el valor final de la constante. Para --
 ilustrar este hecho, vamos a dar un ejemplo de cómo variaría --

$\Sigma_{1:1}$, si en el punto correspondiente a un valor del pH = 2,80
 de la tabla LXXXI, tomásemos como valor del potencial -509 mV -
 en lugar de -508,5 (0,5 mV es la máxima precisión con que nos -
 permite nuestro aparato de medida hacer la lectura del poten-
 cial). Tendríamos:

pH	E(mV)	pIn	$\log \alpha_{\text{Tar(H)}}$	$\log \left(\frac{[\text{InTar}]'}{[\text{Tar}]'} \right)$	$\Sigma_{1:1}$
2,80	-509	3,55	1,50	-0,60	4,45
2,80	-508,5	3,53	1,50	-0,64	4,39

Como conclusión práctica, sólomente podrá darse el va-
 lor de dicha constante con una cifra decimal, por lo que, defi-
 nitivamente tendremos:

$$\log K_{\text{In,Tar}}^{\text{In,Tar}} = 4,5 \pm 0,12$$

III.5.4.2.2.- Complejo 1:2 In(III)-Acido tartárico.

Hemos elegido como concentraciones molares iniciales de catión y de ligando, para realizar el estudio de este complejo, las siguientes:

$$C_{In} = 5 \cdot 10^{-4} M \quad ; \quad C_{Tar} = 2 \cdot 10^{-2} M$$

Siguiendo el procedimiento comentado repetidamente -- de efectuar medidas conjuntas de potencial y de pH, se consiguen los resultados experimentales recogidos en la tabla LXXXII.

En la figura 75 se encuentran representados los puntos experimentales de coordenadas $\Sigma_{1:2}$ y pH, donde $\Sigma_{1:2}$ es:

$$\Sigma_{1:2} = pIn + 2 \log \alpha_{Tar(H)} + \log \left(\frac{[InTar_2]'}{[Tar']^2} \right)$$

De esta representación gráfica puede deducirse que el valor de $\log K_{In(Tar)_2}^{In,2Tar}$, dado por el tramo paralelo al eje de abscisas es:

$$\log K_{In(Tar)_2}^{In,2Tar} = 7,64$$

En este caso, sí se obtiene una rama ascendente hacia pH menos ácidos con puntos alineados en pendiente (+1), lo que lleva a sospechar la existencia de un complejo ternario hidroxilado de fórmula $In(Tar)_2OH$, ahora bien los pocos puntos experimentales que se encuentran alineados, y la zona de pH donde ocurre (ya se ha sobrepasado el valor de $\log K_{TarH}^{Tar,H}$), nos obliga a no poder dar como segura la formación de dicho complejo. De cualquier modo, el valor obtenido de su constante, supuesta la existencia del complejo es:

TABLA LXXXII

Determinación potenciométrica mediante el método de - RINGBOM-HARJU, utilizando un electrodo de gota colgante de ---- In(Hg), de la constante de formación del complejo In(III)-(Tar)₂ (50 ml de solución donde $C_{In}=5.10^{-4}M$, $C_{Tar}=2.10^{-2}M$, $\mu=0,1M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^{\circ}C$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pIn	$2\log \alpha_{Tar(H)}$	$\log\left(\frac{\gamma_{(InTar_2)'}}{\gamma_{Tar'}^2}\right)$	$\Sigma_{1:2}$
3,94	2,50	-527	4,45	3,95	-0,17	8,23
6,24	2,70	-532,5	4,73	3,30	-0,17	7,86
8,50	2,90	-539	5,05	2,70	-0,11	7,64
10,74	3,10	-547	5,45	2,16	0,02	7,63
12,96	3,30	-554,5	5,83	1,69	0,11	7,63
15,00	3,50	-562	6,20	1,28	0,17	7,65
17,04	3,70	-570	6,60	0,95	0,22	7,77
18,96	3,91	-578	7,00	0,67	0,26	7,93
20,70	4,11	-585	7,35	0,47	0,28	8,10
22,18	4,31	-592	7,70	0,32	0,29	8,31
23,38	4,52	-599,5	8,08	0,20	0,30	8,58
24,24	4,70	-606	8,40	0,14	0,31	8,85

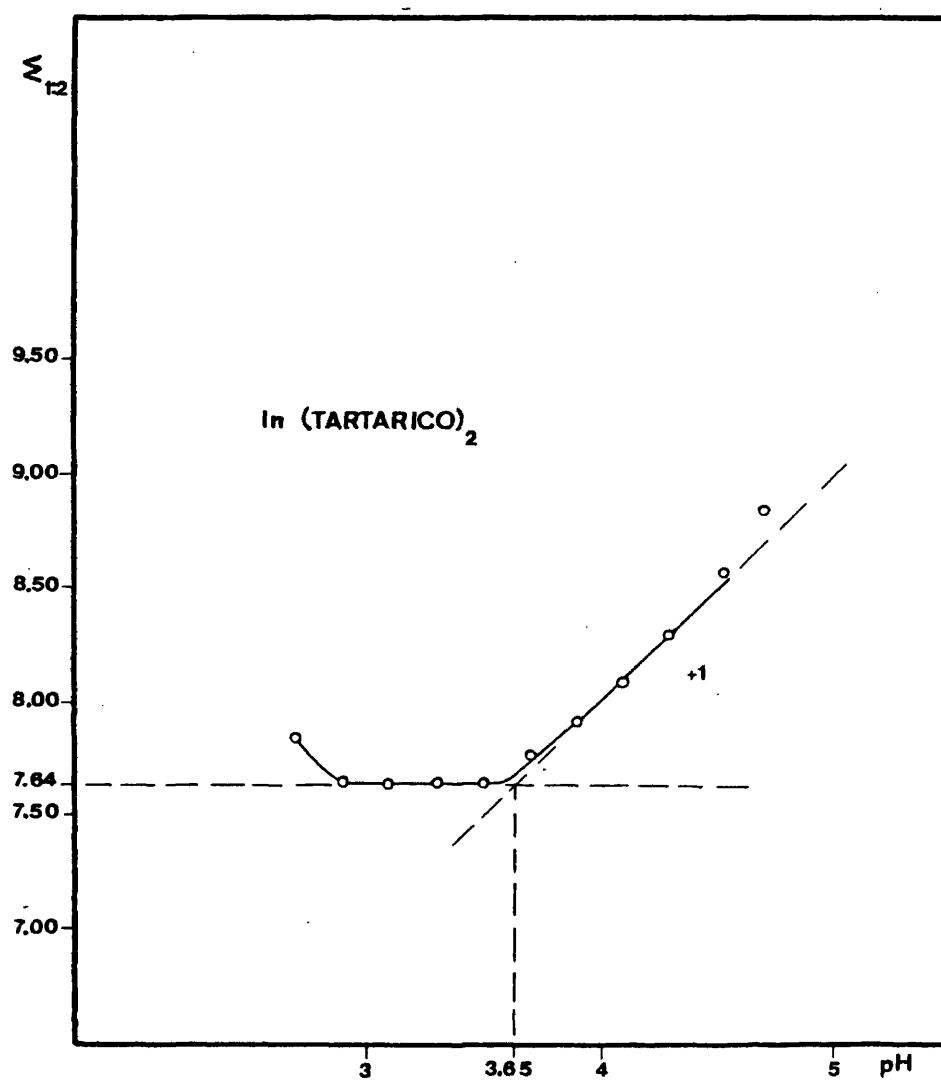


Fig.75.-Determinación potenciométrica por el método de RINGBOM-HARJU de la constante de formación del complejo 1:2 In(III)-Acido Tartárico.

$$\log K_{\text{In}(\text{Tar})_2^{\text{OH}}}^{\text{In}(\text{Tar})_2^{-\text{H}}} = -3,65$$

que corresponde a la abscisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (+1) con la paralela al eje de abscisas de ordenada 7,64.

Las cinco determinaciones sucesivas de la constante $K_{\text{In}(\text{Tar})_2}^{\text{In},2\text{Tar}}$ arrojan los siguientes resultados:

Serie nº	$\log K_{\text{In}(\text{Tar})_2}^{\text{In},2\text{Tar}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	7,64				
2	7,54				
3	7,48	7,58	0,072	0,032	$7,58 \pm 0,09$
4	7,65				
5	7,60				

($t = 2,776$, intervalo de confianza del 95%).

Se ha comprobado experimentalmente que una variación de 0,1 unidad de logaritmo en el valor de la constante $K_{\text{In}(\text{Tar})_2}^{\text{In},2\text{Tar}}$ (por ejemplo 4,6 en lugar de 4,5), significa una variación en la $K_{\text{In}(\text{Tar})_2}^{\text{In},2\text{Tar}}$ bastante menor que la precisión con que puede obtenerse ésta.

De lo deducido en el presente capítulo, parece comprobarse la hipótesis de J. STARY sobre la formación de complejos de In(III) con Acido Tartárico de estequiometría diferente según la zona de pH que se considere.

En este caso no se efectúan las correcciones matemáticas de la constante de formación del complejo 1:1, a partir de la constante de estabilidad del complejo 1:2, ya que, como se aprecia en las figuras 74 y 75, la zona de pH donde predomi-

nan ambos complejos es diferente, y por lo tanto la formación - del 1:2 no influirá en el cálculo del 1:1, es decir, entre pH - 2-3 no hay complejo $\text{In}(\text{Tar})_2$ y por lo tanto no es necesario corregir el valor obtenido.

III.5.4.3.- Complejos In(III)-Acido Aspártico.

Los valores de los cologarismos de las constantes de disociación sucesivas, en las condiciones experimentales utilizadas por nosotros (fuerza iónica 0,1M con KNO_3 y $T = 25^\circ\text{C}$), de este ácido son (247):

$$1,94; 3,71; 9,63$$

y por tanto:

$$\alpha_{\text{Aspa}} = 1 + 10^{9,63} [\text{H}^+] + 10^{13,34} [\text{H}^+]^2 + 10^{15,28} [\text{H}^+]^3$$

III.5.4.3.1.- Complejo 1:1 In(III)-Acido aspártico.

La relación molar de concentraciones iniciales elegida ha sido:

$$\frac{C_{\text{In}}}{C_{\text{Aspa}}} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = \frac{1}{2}$$

Neutralizando esta disolución con KOH, y midiendo el potencial que va adoptando el electrodo de amalgama de indio, a diferentes pH, se obtienen los resultados experimentales recogidos en la tabla LXXXIII. La representación de los puntos de ordenadas $\Sigma_{1:1}$ en función del pH se encuentra en la figura 76, -

donde como ya se ha visto, $\Sigma_{1:1}$ resulta ser:

$$\Sigma_{1:1} = pIn + \log \alpha_{Aspa(H)} + \log \left(\frac{[InAspa]^-}{[Aspa]^-} \right)$$

La ordenada del mínimo de la curva $\Sigma_{1:1} = f(pH)$ proporciona el valor de $\log K_{InAspa}^{In,Aspa}$:

$$\log K_{InAspa}^{In,Aspa} = 9,50$$

TABLA LXXXIII

Determinación potenciométrica de la constante de formación del complejo 1:1 In(III)-Acido aspártico (Aspa) a partir de medidas sucesivas de potencial y de pH.

(50 ml. de solución donde $C_{In} = 5 \cdot 10^{-4} M$, $C_{Aspa} = 10^{-3} M$, $\mu = 0,1 M$ con $-KNO_3$, $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pIn	$\log \alpha_{Aspa(H)}$	$\log \left(\frac{[InAspa]^-}{[Aspa]^-} \right)$	$\Sigma_{1:1}$
0,00	3,01	-505	3,35	7,43	-1,25	9,53
0,28	3,21	-506	3,40	7,06	-0,96	9,50
0,58	3,43	-508	3,50	6,67	-0,66	9,51
0,78	3,61	-510	3,60	6,38	-0,49	9,49
1,00	3,79	-513,5	3,78	6,11	-0,31	9,58
1,28	4,00	-520,5	4,13	5,81	-0,13	9,81
1,62	4,31	-536	4,90	5,42	-0,02	10,30
1,78	4,65	-553	5,75	5,03	0,00	10,78

Es importante resaltar el hecho de que en esta deter-

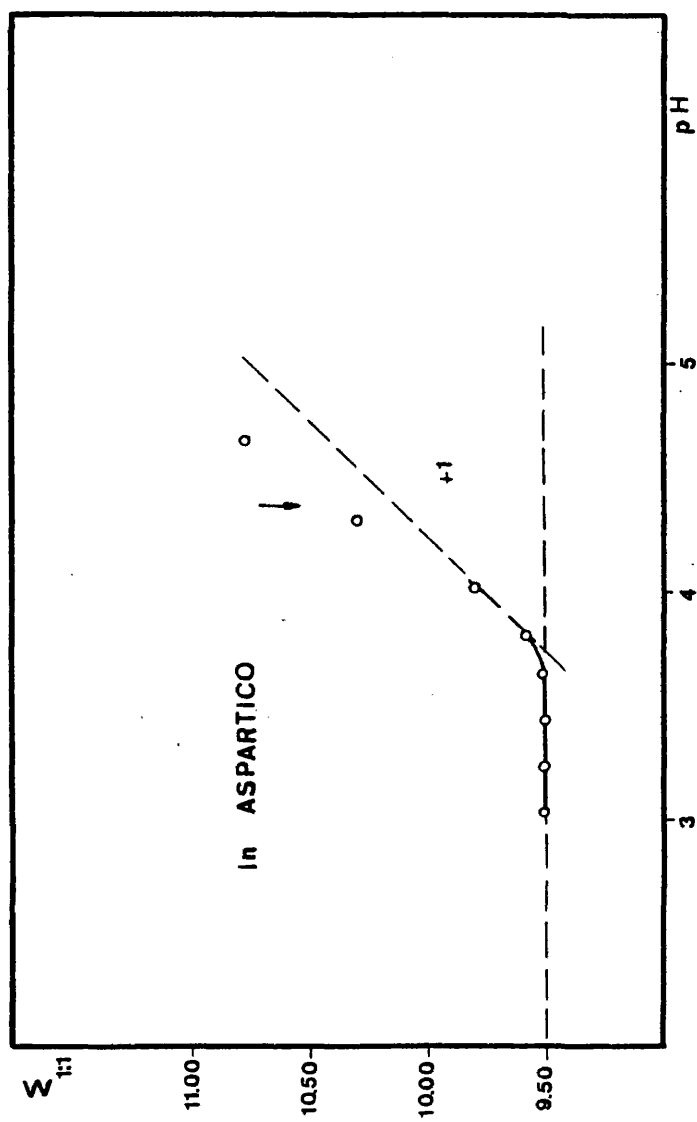


Fig.76.--Determinación potenciométrica por el método de RINGBOM-HARJU de la constante de formación del complejo 1:1 In(III)-Acido Aspártico.

minación se produce turbidez a $\text{pH} \approx 4,0$, que se convierte en claro precipitado a pH superior a 4,3, por lo que la rama ascendente que aparece en la figura 76 no proporciona ninguna información válida. Esto indica la escasísima estabilidad del complejo formado, lo cual puede comprobarse calculando la constante de formación condicional en el rango de pH estudiado. Así, ocurre que a $\text{pH} = 3,43$ (punto que está comprendido en el tramo paralelo al eje de abscisas) la constante condicional es:

$$K'_{\text{InAspa}} = K_{\text{InAspa}}^{\text{In,Aspa}} \cdot \frac{\alpha_{\text{InAspa}}}{\alpha_{\text{Aspa(H)}}} = 10^{9,50} \cdot \frac{1}{10^{6,67}} = 10^{2,83}$$

Como es fácil deducir, la reacción de complejación entre el In(III) y el ácido aspártico no es lo suficientemente fuerte como para evitar, a valores de pH poco ácidos, la precipitación del hidróxido de indio.

Una serie de cinco determinaciones de esta constante, ha proporcionado los siguientes resultados:

Serie nº	$\log K_{\text{InAspa}}^{\text{In,Aspa}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot S_m$
1	9,50				
2	9,55				
3	9,63	9,56	0,076	0,034	$9,56 \pm 0,10$
4	9,48				
5	9,65				

con un intervalo de confianza del 95% ($t = 2,776$).

La poca precisión con que hemos podido determinar esta constante es debida a la misma causa que ya comentamos en el apartado III.5.4.2.1. para el caso del complejo InTar, y es que una pequeña diferencia en el potencial medido, lleva consigo --

una variación considerable del valor de la constante obtenida, ya que la concentración de In^{3+} libre es únicamente un poco menor que la concentración total de catión de que partimos, o en otras palabras, la cuantitatividad de la reacción es pequeña, y por tanto la corrección matemática se hace muy importante, con la consiguiente disminución de la precisión que ello conlleva.

III.5.4.3.2.- Complejo 1:2 In(III)-Acido aspártico.

La relación de concentraciones molares elegida ha sido:

$$C_{\text{In}} = 10^{-4} \text{M} \quad ; \quad C_{\text{Aspa}} = 10^{-2} \text{M}$$

En este caso cuanto más exceso de ligando se ponga -- frente a la concentración inicial de catión (sin que llegue a -- influir en la fuerza iónica fijada en 0,1), más extensa será la zona de pH estudiada sin que llegue a producirse la precipitación del hidróxido de indio.

Neutralizando esta disolución, y midiendo sucesivamente el potencial y el pH, se obtienen los resultados que se encuentran en la tabla LXXXIV.

En la figura 77 se ha representado $\Sigma_{1:2} = \text{pIn} + 2 \log \alpha_{\text{Aspa(H)}} + \log \left(\frac{[\text{InAspa}_2]'}{[\text{Aspa}']^2} \right)$ en función del pH, obteniéndose una curva experimental de cuyo análisis podemos deducir la existencia de un complejo In(Aspa)_2 , así como la de un complejo ternario protonado $\text{In(Aspa)}_2\text{H}$.

La ordenada del mínimo de dicha curva corresponde a -- $\log K_{\text{In,2Aspa}}^{\text{In(Aspa)}_2}$:

$$\log K_{\text{In(Aspa)}_2}^{\text{In,2Aspa}} = 16,60$$

mientras que la abcisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (-1) con la paralela al eje de abcisas de ordenada 16,60, corresponde a $\log K_{\text{In(Aspa)}_2}^{\text{In(Aspa)}_2, \text{H}}$:

$$\log K_{\text{In(Aspa)}_2}^{\text{In(Aspa)}_2, \text{H}} = 4,75$$

TABLA LXXXIV

Determinación potenciométrica de la constante de formación del complejo In(III)-(Aspa)_2 , mediante el método de RINGBOM-HARJU, utilizando un electrodo de gota colgante de In(Hg) . (50 ml de solución donde $C_{\text{In}} = 10^{-4} \text{M}$, $C_{\text{Aspa}} = 10^{-2} \text{M}$, $\mu = 0,1 \text{M}$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pIn	$2 \log \alpha_{\text{Aspa(H)}}$	$\log \left(\frac{\gamma(\text{InAspa}_2)'}{\gamma_{\text{Aspa}}'} \right)^2$	$\Sigma_{1:2}$
0,00	3,88	-555,5	5,88	11,95	-0,28	17,55
1,00	4,11	-561,5	6,18	11,33	-0,28	17,23
1,66	4,29	-566,5	6,43	10,88	-0,25	17,06
2,20	4,50	-572	6,70	10,39	-0,22	16,87
2,68	4,75	-579	7,05	9,84	-0,17	16,72
2,96	4,97	-585,5	7,38	9,37	-0,11	16,64
3,10	5,13	-590,5	7,63	9,03	-0,08	16,58
3,22	5,35	-599	8,05	8,58	-0,03	16,60
3,30	5,54	-607	8,45	8,19	0,01	16,65
3,38	5,81	-621	9,15	7,65	0,03	16,83

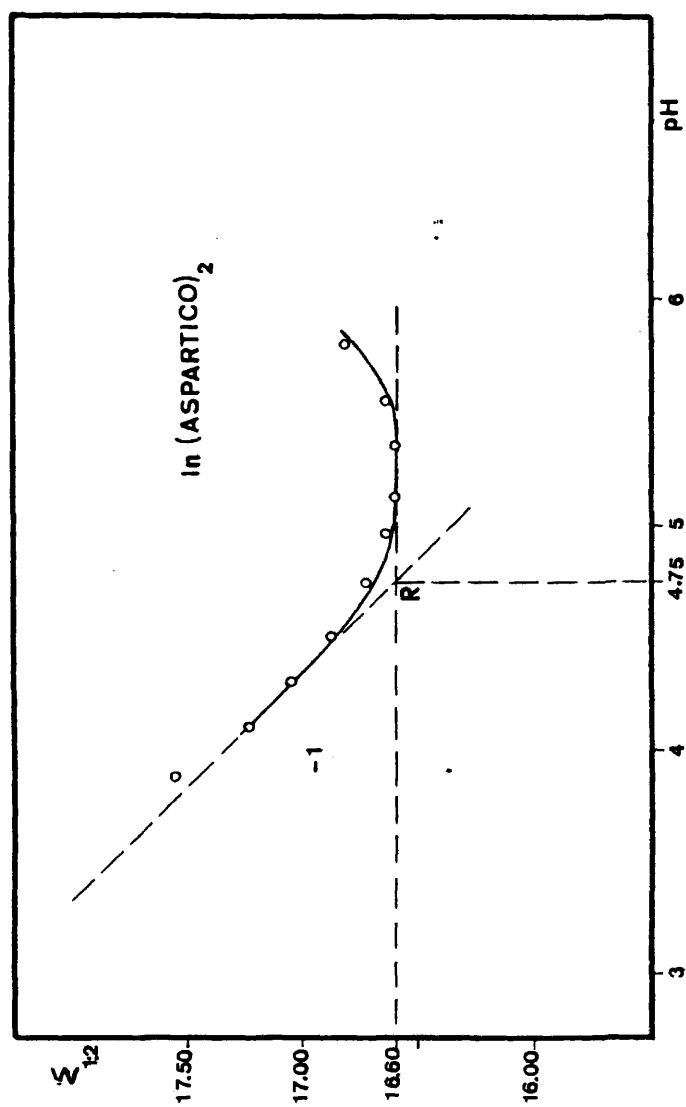


Fig.77.-Determinación potenciométrica por el método de RINGBOM-HARJU de la constante de estabilidad del complejo de estequiometría 1:2 In(III)-Acido Aspártico.

Cinco determinaciones sucesivas de la constante -----
 $K_{In(Aspa)_2}^{In,2Aspa}$ arrojan los resultados siguientes:

Serie nº	$\log K_{In(Aspa)_2}^{In,2Aspa}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	16,60				
2	16,75				
3	16,86	16,73	0,107	0,048	$16,73 \pm 0,13$
4	16,65				
5	16,80				

con un margen de confianza del 95% ($t = 2,776$).

Como es lógico en este caso sólo podrá darse una cifra decimal, pues la primera ya es insegura, luego:

$$\log K_{In(Aspa)_2}^{In,2Aspa} = 16,7 \pm 0,13$$

Si se lleva a cabo la corrección de la constante de formación del complejo 1:1, a partir de la constante de estabilidad del complejo 1:2, calculando, para cada medida experimental de la determinación del complejo InAspa (tabla LXXXIII), el término:

$$\frac{\frac{V_i}{V_t} C_{In} - \angle(In^{3+})' - \angle(InAspa_2)'}{\angle Aspa'} = \frac{\frac{V_i}{V_t} (C_{Aspa} - C_{In}) + \angle(In^{3+})' - \angle(InAspa_2)'}{}$$

obtenemos los resultados recogidos en la tabla LXXXV.

Estos resultados nos muestran como, en las condiciones experimentales de dicha determinación, la concentración total de complejo 1:2 formado es bastante más pequeña que los de-

más sumandos del término $(\frac{[InAspa]'}{[Aspa]'})$, lo que hace que la corrección debida a la presencia de alguna cantidad de complejo $In(Aspa)_2$ sea prácticamente nula, y es por eso por lo que el valor del $\log (\frac{[InAspa]'}{[Aspa]'})$ calculado en la tabla LXXXIII es tan parecido (diferencia de 0,01 unidades) al calculado en la tabla LXXXV introduciendo la concentración total de complejo 1:2.

TABLA LXXXV

Determinación potenciométrica de la constante de formación del complejo 1:1, $In(III)$ -Aspa, introduciendo en la corrección matemática la concentración total de complejo 1:2 formado, a partir de los datos experimentales expuestos en la tabla LXXXIII.

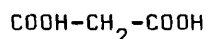
pIn	$\log \alpha_{Aspa(H)}$	$\log \left(\frac{[InAspa]'}{[Aspa]'} \right)$	$\approx_{1:1}$	$p(InAspa_2)'$
3,35	7,43	-1,26	9,52	5,81
3,40	7,06	-0,97	9,49	5,40
3,50	6,67	-0,68	9,49	4,99
3,60	6,38	-0,51	9,47	4,77
3,78	6,11	-0,32	9,57	4,68
4,13	5,81	-0,14	9,80	4,76

Habida cuenta de la precisión con que hemos determinado el valor de $\log K_{In,Aspa}^{In,Aspa}$ concluimos que no se corrige el valor dado en el correspondiente apartado.

Por último, es interesante señalar que para calcular los valores de $\log \left(\frac{[\text{InAspa}']}{[\text{Aspa}']} \right)$ recogidos en la -- tabla LXXXV, se ha utilizado el coeficiente $\alpha_{\text{InAspa}_2(\text{H})} = 1 + \frac{K_{\text{In(Aspa)}_2\text{H}}}{[\text{H}^+]} = 1 + 10^{4,75} [\text{H}^+]$, donde el valor $10^{4,75}$ es el valor medio obtenido de $K_{\text{In(Aspa)}_2\text{H}}$ en las cinco determinaciones realizadas de esa constante.

III.5.4.4.- Complejos In(III)-Acido Malónico.

La fórmula del ácido malónico (o ácido propanodioico) es:



Los cologarismos de las constantes de disociación sucesivas de este ácido a 25°C y fuerza iónica 0,1M (KNO_3) son -- (265):

2,61; 5,27

por consiguiente los valores de $\alpha_{\text{Mal}(\text{H})}$ a diferentes pH se calcularán mediante la expresión:

$$\alpha_{\text{Mal}(\text{H})} = 1 + 10^{5,27} [\text{H}^+] + 10^{7,88} [\text{H}^+]^2$$

III.5.4.4.1.- Complejo 1:1 In(III)-Acido malónico.

La relación de concentraciones molares iniciales elegida para realizar la experiencia ha sido:

$$\frac{C_{In}}{C_{Mal}} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = \frac{1}{2}$$

Midiendo el potencial de esta disolución, con un --- electrodo de gota colgante de amalgama de indio, a distintos va-
lores de pH, obtenemos los datos experimentales y los calcula-
dos a partir de ellos, que se hallan recogidos en la tabla ----
LXXXVI.

TABLA LXXXVI

Determinación potenciométrica de la constante de for-
mación del complejo 1:1 In(III)-Acido malónico (Mal), a partir
de medidas sucesivas de potencial y de pH.

(50 ml de solución donde $C_{In} = 5 \cdot 10^{-4} M$, $C_{Mal} = 10^{-3} M$, $\mu = 0,1 M$ con --
 KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH(ml)	pH	E(mV)	pIn	$\log \alpha_{Mal(H)}$	$\log \left(\frac{[InMal]'}{[Mal]'} \right)$	$\Sigma_{1:1}$
0,00	2,60	-510	3,60	2,98	-0,48	6,10
3,30	2,80	-512	3,70	2,69	-0,39	6,00
5,74	3,01	-515	3,85	2,41	-0,28	5,98
7,12	3,21	-518,5	4,03	2,16	-0,19	6,00
8,00	3,40	-521,5	4,18	1,94	-0,13	5,99
8,72	3,60	-525,5	4,38	1,72	-0,09	6,01
9,20	3,81	-530	4,60	1,50	-0,05	6,05
9,60	4,05	-535	4,85	1,26	-0,03	6,08
9,86	4,21	-539	5,05	1,11	-0,02	6,14
10,26	4,42	-546	5,40	0,91	-0,01	6,30
10,62	4,57	-552	5,70	0,78	0,00	6,48
11,16	4,81	-565	6,35	0,59	0,00	6,94
11,58	5,01	-576,5	6,93	0,45	0,00	7,38

Los puntos experimentales de coordenadas $\Sigma_{1:1}$ y pH - están representados en la figura 78, calculándose $\Sigma_{1:1}$ según la expresión:

$$\Sigma_{1:1} = pIn + \log \alpha_{Mal(H)} + \log \left(\frac{[InMal]'}{[Mal]'} \right)$$

El tramo horizontal, paralelo al eje de abscisas, de esta curva corresponde a $\log K_{InMal}^{In,Mal}$:

$$\log K_{InMal}^{In,Mal} = 6,00$$

En este caso se presenta la duda de considerar los -- puntos alineados que conforman la rama ascendente, a valores de pH mayores de 4, como correspondientes o no a la formación de -- complejos ternarios del tipo $InMal(OH)_x$. En las diversas expe-- riencias realizadas con disoluciones idénticas a las de la ta-- bla LXXXVI, siempre se han obtenido curvas experimentales análo-- gas, lo que indica la reproducibilidad del fenómeno. Ahora bien, se ha observado experimentalmente que a valores de pH superio-- res a 4,5, aproximadamente, se produce una turbidez blanca en -- la disolución, que va incrementándose, hasta convertirse en cla-- ra precipitación, conforme va aumentando el pH.

Este hecho puede significar dos cosas: puede ocurrir que se dé la precipitación del hidróxido de indio pero pasando primero por una estrecha zona de pH donde existan los complejos ternarios hidroxilados, o bien puede ocurrir que la propia pre-- cipitación haga que el pIn aumente de forma que casualmente -- algunos puntos experimentales se alineen en pendientes (+1) y -- (+2). Esto hace que sea bastante arriesgado dar el valor de las constantes de este tipo, cuyos logaritmos estarían localizados

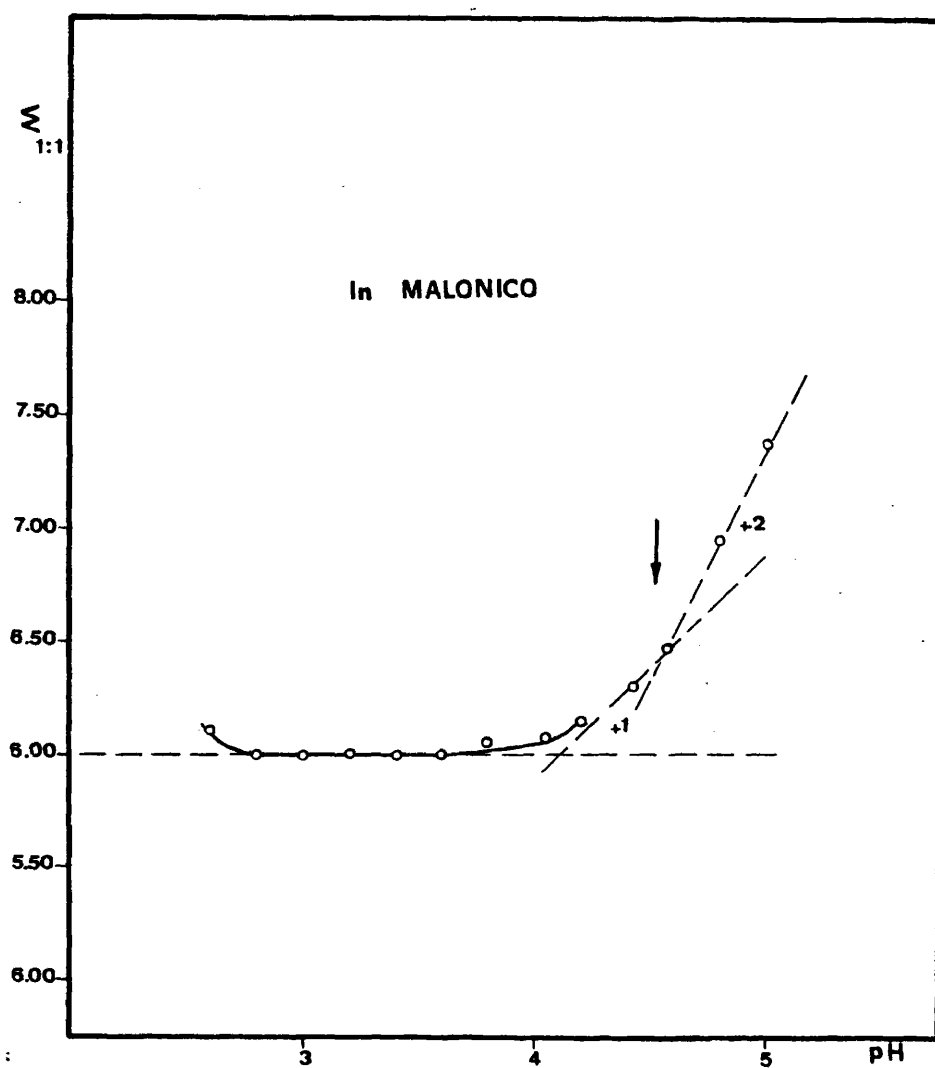


Fig.78.—Determinación potenciométrica por el método de -- RINGBOM-HARJU de la constante de formación del -- complejo 1:1 In(III)-Acido Malónico.

por las abcisas de los puntos de corte de las diferentes pen---
dientes con la paralela al eje de abcisas de ordenada log ----
 $K_{In,Mal}$
 K_{InMal} .

Nosotros, basándonos en el hecho de la existencia de
precipitado en la zona de pH donde se obtienen las medidas que
dan lugar a los puntos de la rama ascendente, no considerare---
mos la existencia de esos posibles complejos hidroxilados ----
 $InMal(OH)_x$.

Las cinco determinaciones sucesivas de la constante -
 $K_{In,Mal}$
 K_{InMal} proporcionan los siguientes resultados:

Serie nº	$\log K_{In,Mal}$ K_{InMal}	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	6,00				
2	5,95				
3	5,98	5,97	0,047	0,021	$5,97 \pm 0,06$
4	5,90				
5	6,02				

con un margen de confianza del 95% ($t = 2,776$).

III.5.4.4.2.- Complejo 1:2 In(III)-Acido malónico.

La relación molar de concentraciones elegida ha sido:

$$\frac{C_{In}}{C_{Mal}} = \frac{10^{-4}}{10^{-2}}$$

Los resultados experimentales obtenidos midiendo el -
potencial con el electrodo de In(Hg) a distintos valores de pH
se encuentran en la tabla LXXXVII.

TABLA LXXXVII

Determinación potenciométrica, mediante el método de RINGBOM-HARJU, de la constante de estabilidad del complejo 1:2 In(III)-Acido malónico.

(50 ml de solución donde $C_{In}=10^{-4}M$, $C_{Mal}=10^{-2}M$, $\mu=0,1M$ con ---- KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pIn	$2\log \alpha_{Mal(H)}$	$\log\left(\frac{[InMal_2]^-}{[Mal']^2}\right)$	$\Sigma_{1:2}$
6,00	2,69	-541	5,15	5,69		-
6,58	2,94	-549	5,55	4,99	-0,77	9,77
7,50	3,14	-556	5,90	4,48	-0,43	9,95
8,10	3,31	-562	6,20	4,09	-0,26	10,03
8,76	3,57	-572	6,70	3,51	-0,09	10,12
9,10	3,78	-580	7,10	3,06	-0,02	10,14
9,40	3,98	-587,5	7,48	2,66	0,02	10,16
9,70	4,22	-596,5	7,93	2,19	0,05	10,17
9,96	4,41	-605	8,35	1,84	0,08	10,27
10,30	4,61	-612,5	8,73	1,50	0,09	10,32
10,74	4,82	-621	9,15	1,16	0,09	10,40
11,28	5,02	-627	9,45	0,89	0,10	10,44

Los puntos experimentales de coordenadas $\Sigma_{1:2}$ y pH - están representados en la figura 79, siendo $\Sigma_{1:2}$:

$$\Sigma_{1:2} = pIn + 2\log \alpha_{Mal(H)} + \log\left(\frac{[InMal_2]^-}{[Mal']^2}\right)$$

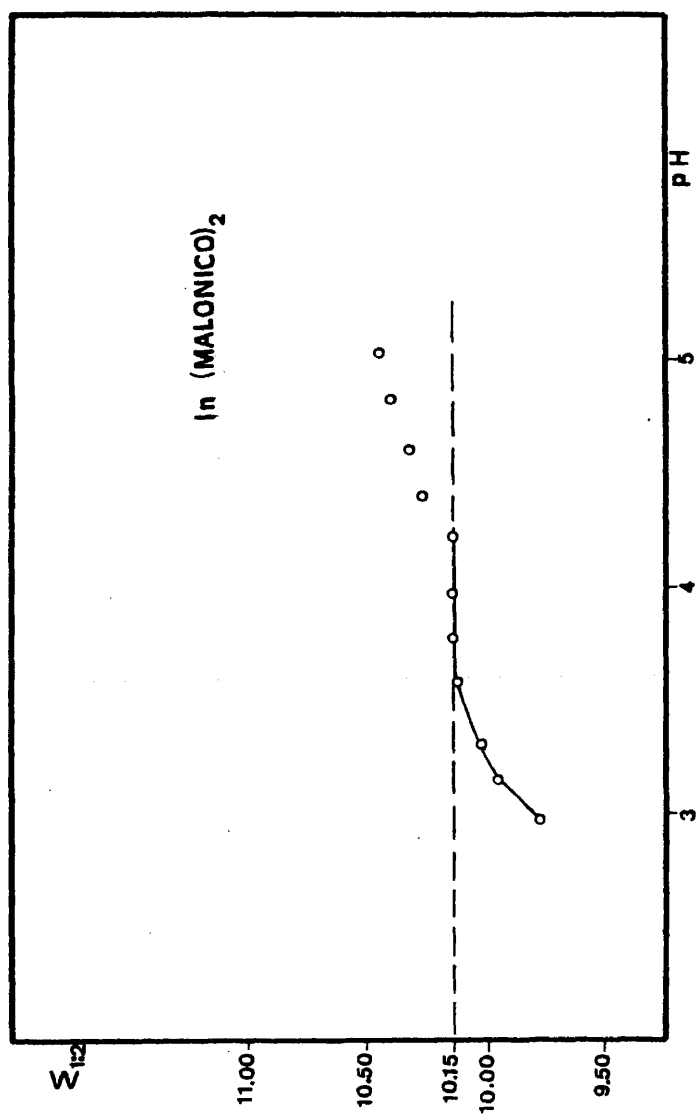


Fig.79.-Determinación potenciométrica por el método de RINGBOM-HARJU de la constante de formación del complejo de estequiometría 1:2 In(III) -Acido malónico.

El tramo de la curva paralelo al eje de abscisas corresponde a $\log K_{\text{In(Mal)}_2}^{\text{In,2Mal}}$:

$$\log K_{\text{In(Mal)}_2}^{\text{In,2Mal}} = 10,15$$

Cinco determinaciones sucesivas de la constante $K_{\text{In(Mal)}_2}^{\text{In,2Mal}}$ proporcionan los siguientes resultados:

Serie nº	$\log K_{\text{In(Mal)}_2}^{\text{In,2Mal}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	10,15				
2	10,10				
3	10,17	10,13	0,037	0,017	$10,13 \pm 0,05$
4	10,14				
5	10,08				

con un margen de confianza del 95% ($t = 2,776$).

Se calcula a continuación, para cada medida experimental de la tabla LXXXVI, el valor que toma el término:

$$\frac{\frac{V_i}{V_t} C_{\text{In}} - \angle^-(\text{In}^{3+})' - \angle^-(\text{InMal}_2)'}{\frac{V_i}{V_t} (C_{\text{Mal}} - C_{\text{In}}) + \angle^-(\text{In}^{3+})' - \angle^-(\text{InMal}_2)'} = \frac{\angle^-(\text{InMal})'}{\angle^-(\text{Mal})'}$$

obteniéndose los resultados reflejados en la tabla LXXXVIII.

Como puede apreciarse la influencia de $\angle^-(\text{InMal}_2)'$ en las correcciones es prácticamente nula, en las condiciones experimentales en las que se ha efectuado la determinación de la constante del complejo InMal, por lo que no se corregirá el valor dado en el apartado III.5.4.4.1.

TABLA LXXXVIII

Determinación potenciométrica de la constante de formación del complejo 1:1, In(III)-Acido malónico, introduciendo en la corrección matemática la concentración total de complejo 1:2 formado, a partir de los datos experimentales de la tabla - LXXXVI.

pIn	$\log \alpha_{\text{Mal(H)}}$	$\log \left(\frac{[\text{InMal}]'}{[\text{Mal}]'} \right)$	$\Sigma_{1:1}$	$p(\text{InMal}_2)'$
3,70	2,69	-0,40	5,99	5,31
3,85	2,41	-0,29	5,97	5,01
4,03	2,16	-0,20	5,99	4,80
4,18	1,94	-0,14	5,98	4,58
4,38	1,72	-0,09	6,01	4,42
4,60	1,50	-0,06	6,04	4,28
4,85	1,26	-0,04	6,07	4,13

Es interesante detenerse en el análisis del hábito - que adopta la curva experimental $\Sigma_{1:2} = f(\text{pH})$, representada en la figura 79. Como puede apreciarse en dicha figura, existe un tramo de esta curva, comprendido entre $\text{pH} = 2,69$ y $\text{pH} = 3,57$, - en el que las ordenadas $\Sigma_{1:2}$ de los puntos experimentales obtenidos tienen un valor más pequeño que el del tramo paralelo al eje de abscisas, el cual nos da el valor de $\log K_{\text{In(Mal)}_2}^{\text{In,2Mal}}$, que - teóricamente debería de representar el mínimo de la curva experimental. Esto nos indica que en esa zona de pH no se forma preferentemente el complejo de estequiometría 1:2, sino que puede predominar el complejo 1:1, predominio que será más acusado ---

cuanto más bajo sea el pH.

Para demostrar este punto, hemos calculado, para cada una de las medidas experimentales comprendidas en el rango de pH en cuestión, de la determinación del complejo $\text{In}(\text{Mal})_2$ (tabla LXXXVII), el término:

$$\frac{[\text{InMal}]'}{[\text{Mal}']} = \frac{\frac{V_i}{V_t} C_{\text{In}} - [\text{In}^{3+}]' - [\text{InMal}_2]'}{\frac{V_i}{V_t} (C_{\text{Mal}} - C_{\text{In}}) + [\text{In}^{3+}]' - [\text{InMal}_2]'}$$

y hemos sumado en cada una de esas medidas:

$$p\text{In} + \log \alpha_{\text{Mal}(\text{H})} + \log \left(\frac{[\text{InMal}]'}{[\text{Mal}']} \right) = \sum_{1:1}$$

con lo cual, si no predominan los complejos 1:2, deberemos obtener un valor de $\sum_{1:1}$ igual al $\log K_{\text{InMal}}$. Además, y sustituyendo los valores de $[\text{In}^{3+}]'$ y $[\text{InMal}_2]'$ en el balance de masas, es posible calcular la concentración total de complejo 1:1, en cada punto de la determinación. Todos estos resultados se encuentran reflejados en la tabla LXXXIX.

TABLA LXXXIX

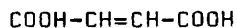
Distribución de concentraciones de complejos 1:1 y 1:2, para el sistema $\text{In}(\text{III})$ -Acido malónico, a diferentes pH, a partir de los datos experimentales de la tabla LXXXVII.

pH	pIn	$\log \alpha_{\text{Mal}(\text{H})}$	$\log \left(\frac{[\text{InMal}]'}{[\text{Mal}']} \right)$	$\sum_{1:1}$	$p(\text{InL}_2)$	$p(\text{InL})$
2,69	5,15	2,84	-2,12	5,87	4,80	4,17
2,94	5,55	2,50	-2,19	5,86	4,53	4,25
3,14	5,90	2,24	-2,29	5,85	4,38	4,36
3,31	6,20	2,04	-2,38	5,86	4,30	4,45

Como se deduce de la tabla anterior, se obtiene, efectivamente, un valor de $\Sigma_{1:1}$ constante y prácticamente igual al valor reseñado en el apartado III.5.4.4.1., para el $\log K_{In,Mal}^{In,Mal}$ (la pequeña diferencia es debida a la menor precisión con que es posible efectuar el cálculo de la constante 1:1 con un gran exceso de ligando, ya que entonces las correcciones matemáticas adquieren una gran importancia), y además ocurre que la concentración total de complejo 1:1, para esos pH y en esas condiciones, es mayor que la concentración total de complejo 1:2, lo que hace que cuando se lleven a cabo los cálculos para la constante 1:2 en esos puntos, se consigan valores de $\Sigma_{1:2}$ menores que el correspondiente a $\log K_{In(Mal)}^{In,2Mal}$, ya que el pIn es menor que el que se obtendría de predominar² el complejo 1:2.

III.5.4.5.- Complejos In(III)-Acido Maleico.

El ácido maleico o ácido cis-butenodioico:



tiene, a 25°C y fuerza iónica 0,1M, unos valores de los logaritmos de las constantes de disociación sucesivas de (266):

1,92; 5,79

y, por lo tanto, los valores de $\alpha_{Male(H)}$ a distintos pH, se calcularán según la expresión:

$$\alpha_{Male(H)} = 1 + 10^{5,79} [H^+] + 10^{7,71} [H^+]^2$$

III.5.4.5.1.- Complejo 1:1 In(III)-Acido maleico.

Se ha escogido una relación inicial de concentraciones molares, para llevar a cabo la determinación de la estabilidad de este complejo, de:

$$\frac{C_{In}}{C_{Male}} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = \frac{1}{2}$$

Midiendo el potencial de esta disolución con el electrodo de In(Hg), a diferentes valores de pH, a medida que se neutraliza dicha disolución con KOH, se obtienen los datos experimentales recogidos en la tabla XC.

TABLA XC

Determinación potenciométrica mediante el método de RINGBOM-HARJU de la constante de formación del complejo 1:1, In(III)-Acido maleico.

(50 ml de solución donde $C_{In} = 5 \cdot 10^{-4} M$, $C_{Male} = 10^{-3} M$, $\mu = 0,1 M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH(ml)	pH	E(mV)	pIn	$\log \alpha_{Male(H)}$	$\log \left(\frac{[InMale]'}{[Male]'} \right)$	$\Sigma_{1:1}$
1,90	2,82	-505,5	3,38	3,02	-1,14	5,26
2,84	3,00	-506	3,40	2,82	-1,06	5,16
3,52	3,20	-506,5	3,43	2,61	-0,94	5,10
4,02	3,41	-508	3,50	2,39	-0,73	5,16
4,38	3,61	-510	3,60	2,19	-0,53	5,26
4,72	3,81	-513,5	3,78	1,99	-0,33	5,44
5,48	3,98	-523	4,25	1,82	-0,11	5,96

Los puntos de coordenadas $\Sigma_{1:1}$ y pH se encuentran representados en la figura 80, donde, como ya se conoce:

$$\Sigma_{1:1} = pIn + \log \alpha_{Male(H)} + \log \left(\frac{[InMale']}{[Male']} \right)$$

La ordenada del mínimo de la curva experimental proporciona el valor de $\log K_{InMale}^{In,Male}$:

$$\log K_{InMale}^{In,Male} = 5,10$$

Como hemos señalado en la experiencia representada en la figura 80, se observa precipitación a un pH aproximadamente igual a 3,8, por lo que, por la misma razón que lo hicimos en los complejos anteriormente estudiados, no se puede asignar la rama ascendente que aparece, a la formación de complejos ternarios hidroxilados. El valor relativamente bajo al que comienza a observarse dicha precipitación nos indica claramente la baja estabilidad del complejo formado. En efecto, si calculamos la constante condicional de este complejo en el mínimo de la curva experimental, obtenemos:

$$K_{(InMale)'}^{In',Male'} = K_{InMale}^{In,Male} \cdot \frac{\alpha_{InMale(H,OH)}}{\alpha_{In(OH)} \cdot \alpha_{Male(H)}} = 10^{5,10} \cdot \frac{1}{1 \cdot 10^{2,61}} = 10^{2,49}$$

Como puede deducirse, la reacción de formación del complejo no es lo suficientemente fuerte como para evitar la precipitación del hidróxido de indio ($P_s \approx 10^{-33}$) incluso a esos valores de pH no muy altos.

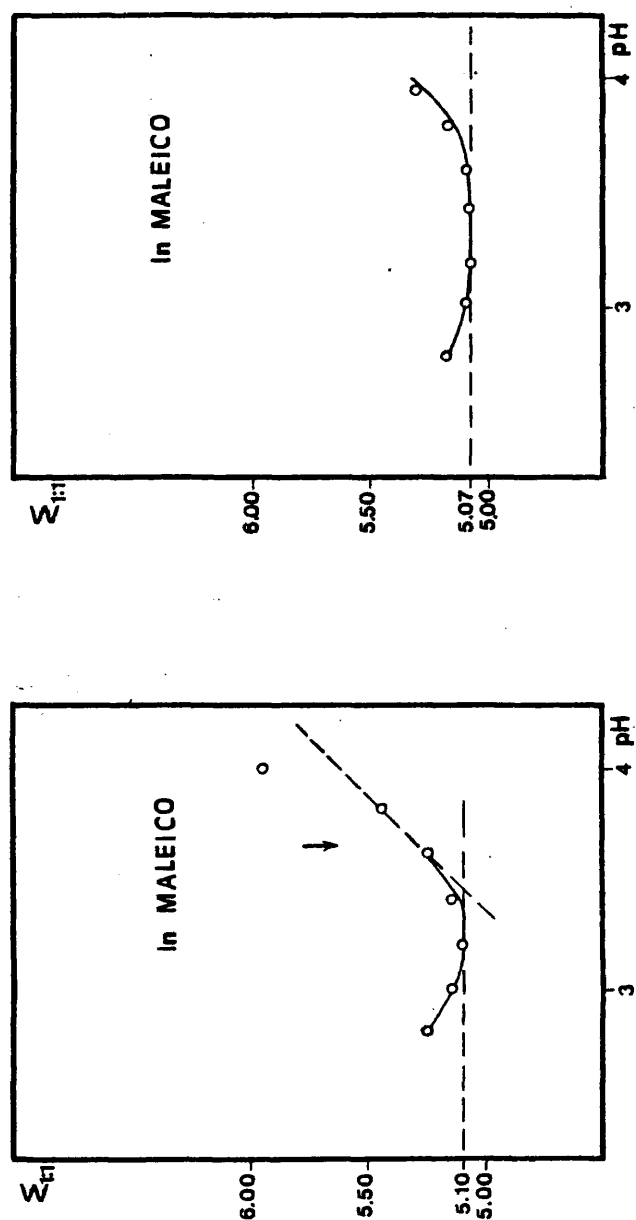


Fig. 80.-Determinación por el método de RINGBOM-HARJU de la constante de formación del complejo 1:1 In(III)-Maléico --

con $C_{In} = 5.10^{-4} M$ y $C_{Male} = 10^{-3} M$.

Fig. 81.-Determinación por el método de RINGBOM-HARJU de la constante de estabilidad del complejo 1:1 In(III)-Maléico --

con $C_{In} = 5.10^{-4} M$ y $C_{Male} = 5.10^{-3} M$.

Seguidamente, se ha intentado determinar potenciomé--
tricamente la constante de estabilidad del complejo 1:2. Para -
ello, se ha trabajado con una disolución conteniendo unas con--
centraciones molares iniciales de:

$$\frac{C_{In}}{C_{Male}} = \frac{10^{-4}}{10^{-2}}$$

obteniéndose, a partir de medidas conjuntas y sucesivas de po--
tencial y de pH, los resultados expuestos en la tabla XCI.

TABLA XCI

Resultados experimentales y valores calculados a par--
tir de ellos, obtenidos por medidas de potencial, a diferentes -
pH, con un electrodo de gota colgante de amalgama de indio.
(50 ml de solución donde $C_{In}=10^{-4}M$, $C_{Male}=10^{-2}M$, $\mu=0,1M$ con ---
 KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pIn	$2\log \alpha_{Male(H)}$	$\log\left(\frac{[InMale_2]'}{[Male']^2}\right)$	$\Sigma_{1:2}$
3,68	2,61	-523,5	4,28	6,52	-0,90	9,90
5,00	2,81	-524,5	4,33	6,07	-2,45	7,95
5,82	3,00	-526	4,40	5,65	∞	-
6,36	3,20	-528,5	4,53	5,22	∞	-
6,72	3,39	-531,5	4,68	4,83	∞	-
7,04	3,65	-536	4,90	4,30	∞	-
7,24	3,89	-541	5,15	3,82	∞	-
7,38	4,08	-545,5	5,38	3,44	-1,09	7,73
7,58	4,35	-553	5,75	2,91	-0,45	8,21
7,76	4,56	-560	6,10	2,51	-0,23	8,38

Como se deduce del análisis de dicha tabla, el complejo 1:2, In(III)-(Male)_2 , es tan poco más estable con respecto al de estequiometría 1:1, que aún operando con 100 veces de exceso de ligando, predomina el complejo de estequiometría 1:1, lo que hace que las correcciones matemáticas expresadas por el término $\log \left(\frac{[\text{InMale}_2]'}{[\text{Male}]'}^2 \right)$, tengan un valor infinito (en realidad no es infinito, sino que con ese símbolo queremos representar que se obtiene un número negativo del cociente $\frac{[\text{InMale}_2]'}{[\text{Male}]'}^2$, y por tanto no es posible calcular su logaritmo) en una gran parte de las medidas experimentales, y cuando no es así no se obtiene un tramo con un valor de $\Sigma_{1:2}$ constante, por lo que en estas condiciones no será posible calcular el valor de $\log K_{\text{In(Male)}_2}^{\text{In,2Male}}$, aunque sí podemos afirmar que tendrá un valor menor que 7,73, que es el valor mínimo obtenido de $\Sigma_{1:2}$.

Para demostrar esto hemos calculado, con los datos expuestos en la tabla XCI, para cada medida experimental, el valor de $\Sigma_{1:1}$ donde:

$$\Sigma_{1:1} = \text{pIn} + \log \alpha_{\text{Male(H)}} + \log \left(\frac{[\text{InMale}]'}{[\text{Male}]'} \right)$$

encontrándose tabulados los resultados calculados de este modo en la tabla XCII.

Como se aprecia, al analizar los valores obtenidos de $\Sigma_{1:1}$, se ha conseguido una zona de pH donde dicho valor de $\Sigma_{1:1}$ permanece constante, y además resulta ser muy parecido al que se consiguió del $\log K_{\text{InMale}}^{\text{In,Male}}$ con un exceso de dos veces de ligando con respecto a la concentración inicial de In(III) . Este hecho nos lleva a la conclusión de que, aún operando con cien veces de exceso de ligando, el complejo que predomina es -

el de estequiometría 1:1, y no el 1:2, ya que si no fuera así, nunca hubieramos podido conseguir, con los resultados experimentales de la tabla XCII, un tramo de pH que correspondiera a $-\log K_{In,Male}^{In,Male}$. La poca estabilidad del complejo 1:2 nos conduce a no calcular su constante, ya que para hacerlo habría que poner un exceso mucho más grande de ligando, con lo que variaría la fuerza iónica del medio y ya no sería comparable con el valor de la constante de formación del complejo 1:1.

TABLA XCII

Determinación, para cada medida experimental de potencial y de pH, del sumatorio $\Sigma_{1:1}$, con los resultados experimentales de la tabla XCI, en una solución donde $C_{In}=10^{-4}M$ y $C_{Male}=10^{-2}M$.

pH	pIn	$\log \alpha_{Male(H)}$	$\log \left(\frac{[InMale]'}{[Male]'} \right)$	$\Sigma_{1:1}$
2,61	4,28	3,26	-2,36	5,18
2,81	4,33	3,04	-2,31	5,06
3,00	4,40	2,82	-2,25	4,98
3,20	4,53	2,61	-2,17	4,97
3,39	4,68	2,41	-2,11	4,99
3,65	4,90	2,15	-2,06	4,99
3,89	5,15	1,91	-2,03	5,03
4,08	5,38	1,72	-2,02	5,08
4,35	5,75	1,46	-2,00	5,21
4,56	6,10	1,25	-2,00	5,35

Por último, se ha medido el potencial a diferentes -- pH, de una disolución que contiene:

$$C_{In} = 5.10^{-4} M ; C_{Male} = 5.10^{-3} M$$

con el fin de calcular la constante de estabilidad del complejo 1:1, InMale, en unas condiciones operatorias donde dicho complejo se encuentre estabilizado, con respecto a la determinación -- en la que se trabajaba sólo con el doble de exceso de ligando, y no haya peligro de formación paralela de complejo 1:2. Los resultados obtenidos se hallan recogidos en la tabla XCIII.

TABLA XCIII

Determinación potenciométrica de la constante de formación del complejo de estequiometría 1:1, In(III)-Acido maleico, a partir de medidas de potencial y de pH.

(50 ml de solución donde $C_{In} = 5.10^{-4} M$, $C_{Male} = 5.10^{-3} M$, $\mu = 0,1 M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pIn	$\log \alpha_{Male(H)}$	$\log \left(\frac{[InMale]'}{[Male]'} \right)$	$\approx_{1:1}$
0,80	2,81	-508,5	3,53	3,03	-1,38	5,18
2,16	3,02	-510	3,60	2,80	-1,30	5,10
3,02	3,20	-511,5	3,68	2,61	-1,23	5,06
3,72	3,42	-514,5	3,83	2,38	-1,14	5,07
4,14	3,59	-517,5	3,98	2,21	-1,08	5,11
4,56	3,80	-522	4,20	2,00	-1,03	5,17
4,96	3,96	-527	4,45	1,84	-0,99	5,30

Los puntos experimentales de coordenadas $\Sigma_{1:1}$ y pH, donde $\Sigma_{1:1} = pIn + \log \alpha_{Male(H)} + \log \left(\frac{[InMale]'}{[Male]'} \right)$ están representados en la figura 81. La ordenada del mínimo de la curva $\Sigma_{1:1} = f(pH)$ corresponde al valor de $\log K_{InMale}^{In,Male}$:

$$\log K_{InMale}^{In,Male} = 5,07$$

En el valor de pH = 3,96 se observa experimentalmente precipitación del hidróxido de indio, valor que como vemos es un poco mayor que al que se producía la precipitación en la determinación con un exceso de ligando de tan sólo el doble. Además, puede observarse de la comparación entre las figuras 80 y 81 que en esta última (con un exceso de ligando de diez veces) la rama ascendente a valores de pH mayores de 3,5 es mucho menos acusada que la que aparece en la figura 80, lo que confirma la aseveración de que la existencia de dicha rama es debida al fenómeno de precipitación del $In(OH)_3$, precipitación que se ve más dificultada cuanto más exceso de ligando haya en la disolución, si bien no llega a impedirse, y por consiguiente no podrán asociarse sus puntos con la existencia de complejos ternarios hidroxilados del tipo $InMale(OH)_x$.

Cinco determinaciones sucesivas de la constante $K_{InMale}^{In,Male}$ (a $\mu = 0,1M$ con KNO_3 y $T = 25 \pm 1^\circ C$) han arrojado los siguientes resultados:

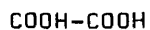
Serie nº	$\log K_{InMale}^{In,Male}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot S_m$
1	5,10				
2	4,99				
3	5,07	5,05	0,042	0,019	5,05 \pm 0,05

Serie nº	$\log K_{\text{InMale}}^{\text{In,Male}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
4	5,05	5,05	0,042	0,019	$5,05 \pm 0,05$
5	5,03				

con un margen de confianza del 95% ($t = 2,776$).

III.5.4.6.- Complejos In(III)-Acido Oxálico.

El ácido oxálico (o ácido etanodioico):



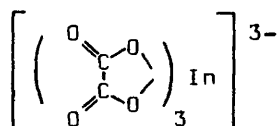
tiene como cologarismos de sus constantes de disociación sucesivas a 25°C y fuerza iónica 0,1M (267):

$$1,13; 3,85$$

por lo tanto los valores de $\alpha_{\text{Ox(H)}}$ se calcularán a partir de la expresión:

$$\alpha_{\text{Ox(H)}} = 1 + 10^{3,85} [\text{H}^+] + 10^{4,98} [\text{H}^+]^2$$

El estudio de las reacciones de complejación del In(III) con el ácido oxálico va a permitirnos realizar un nuevo tipo de determinación de constantes de formación de complejos, a partir del método original ideado por RINGBOM y HARJU. En efecto, como ya se señaló en la introducción de este capítulo, un ejemplo típico de complejos de In(III) con reactivos capaces de dar anillos quelatos lo constituyen los ácidos dicarboxílicos, del tipo:



formando un complejo octaédrico de estequiometría 1:3. Como es fácil de ver, el reactivo orgánico que está entre paréntesis se trata del ácido oxálico, siendo, por otra parte, este sistema, In(III)-ácido oxálico, uno de los pocos sistemas que se han encontrado estudiados en la bibliografía consultada por nosotros. Será necesario, pues, adaptar el método potenciométrico de RINGBOM-HARJU, hasta ahora aplicado sólo a complejos de estequiometrías 1:1 y 1:2, a este tipo de sistemas, que incluyen la formación de complejos sucesivos de estequiometrías 1:1, 1:2 y 1:3, siendo, por lo demás, sus estabilidades relativas bastante parecidas.

Para ello, vamos a realizar primero un razonamiento - análogo al empleado para los complejos 1:1 y 1:2, con el objetivo de poder determinar las constantes de formación de los complejos 1:3.

Al equilibrio global de formación del complejo ML_3 :
 $\text{M} + 3\text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_3$ está asociada la constante $K_{\text{ML}_3}^{\text{M}, 3\text{L}}$:

$$K_{\text{ML}_3}^{\text{M}, 3\text{L}} = \frac{[\text{ML}_3]}{[\text{M}][\text{L}]^3}$$

La constante condicional $K_{(\text{ML}_3)}^{\text{M}, 3\text{L}'}$, está relacionada con la constante aparente por la relación:

$$\log K_{(\text{ML}_3)}^{\text{M}, 3\text{L}'} = \log K_{\text{ML}_3}^{\text{M}, 3\text{L}} + \log \left(\frac{\alpha_{\text{ML}_3}^{\text{M}, 3\text{L}'}(\text{H}, \text{OH})}{\alpha_{\text{L}}^3(\text{H})} \right)$$

en la cual el coeficiente $\alpha_{ML_3(H,OH)}$ representa la siguiente - relación:

$$\alpha_{ML_3(H,OH)} = \frac{[ML_3] + [ML_3H] + \dots + [ML_3OH] + \dots}{[ML_3]}$$

Ya que el $\log K_{(ML_3)}^{M,3L'}$, puede escribirse como:

$$\log K_{(ML_3)}^{M,3L'} = pM + \log \left(\frac{[ML_3]}{[L']^3} \right)$$

obtenemos finalmente sustituyendo:

$$pM + 3 \log \alpha_{L(H)} + \log \left(\frac{[ML_3]}{[L']^3} \right) = \log K_{ML_3}^{M,3L'} + \log \alpha_{ML_3(H,OH)} \quad (133)$$

Para determinar las constantes aparentes de formación de los complejos 1:3, basta pues con efectuar la neutralización de una solución que contenga un gran exceso de ligando - con respecto al catión metálico; a partir de los resultados experimentales obtenidos, trazar la curva:

$$pM + 3 \log \alpha_{L(H)} + \log \left(\frac{[ML_3]}{[L']^3} \right) = f(pH)$$

y explotarla de un modo análogo al descrito para los complejos 1:1 y 1:2.

Para calcular el término $\log ([ML_3]/[L']^3)$ --- hay que emplear las ecuaciones de conservación del catión metálico M y del ligando L, lo que conduce a las dos igualdades siguientes:

$$\frac{V_i}{V_t} C_M = [ML_3] + [ML_2] + [ML] + [M'] \quad (134)$$

$$-\frac{V_i}{V_t} C_L = 3\angle^-(ML_3)'_J + 2\angle^-(ML_2)'_J + \angle^-(ML)'_J + \angle^-L'_J \quad (135)$$

Multiplicando por 2 la ecuación (134) y restando ambas ecuaciones obtenemos:

$$\begin{aligned} -\frac{V_i}{V_t} C_L - 2 \left(-\frac{V_i}{V_t} C_M \right) &= \angle^-L'_J + \angle^-(ML)'_J + 2\angle^-(ML_2)'_J + 3\angle^-(ML_3)'_J - \\ &\quad - 2\angle^-M'_J - 2\angle^-(ML)'_J - 2\angle^-(ML_2)'_J - 2\angle^-(ML_3)'_J = \\ &= \angle^-L'_J - \angle^-(ML)'_J + \angle^-(ML_3)'_J - 2\angle^-M'_J \end{aligned}$$

De donde despejando $\angle^-(ML_3)'_J$ queda:

$$\angle^-(ML_3)'_J = -\frac{V_i}{V_t} C_L - 2 \left(-\frac{V_i}{V_t} C_M - \angle^-M'_J \right) - \angle^-L'_J + \angle^-(ML)'_J \quad (136)$$

Como vemos para conocer la $\angle^-(ML_3)'_J$ es necesario calcular $\angle^-(ML)'_J$, lo que se puede hacer partiendo de la constante condicional $K_{(ML)}^{M,L}$:

$$K_{(ML)}^{M,L} = \frac{\angle^-(ML)'_J}{\angle^-M'_J \angle^-L'_J}$$

de donde:

$$\angle^-(ML)'_J = K_{(ML)}^{M,L} \angle^-M'_J \angle^-L'_J \quad (137)$$

Restando miembro a miembro las igualdades (134) y (135) obtenemos:

$$-\frac{V_i}{V_t} (C_L - C_M) = 2\angle^-(ML_3)' \angle + \angle^-(ML_2)' \angle + \angle^{-L}' \angle - \angle^{-M}' \angle \quad (138)$$

Además sabemos que:

$$K_{(ML_2)}^{M, 2L}' = \frac{\angle^-(ML_2)' \angle}{\angle^{-M} \angle \angle^{-L}' \angle^2}$$

y por tanto:

$$\angle^-(ML_2)' \angle = K_{(ML_2)}^{M, 2L}', \angle^{-M} \angle \angle^{-L}' \angle^2 \quad (139)$$

sustituyendo el valor de $\angle^-(ML_2)' \angle$ en la ecuación (138) queda:

$$-\frac{V_i}{V_t} (C_L - C_M) = 2\angle^-(ML_3)' \angle + \sqrt{K_{(ML_2)}^{M, 2L}', \angle^{-M} \angle \angle^{-L}' \angle^2} + \angle^{-L}' \angle - \angle^{-M}' \angle$$

y despejando $\angle^-(ML_3)' \angle$:

$$\angle^-(ML_3)' \angle = \frac{-\frac{V_i}{V_t} (C_L - C_M) - \sqrt{K_{(ML_2)}^{M, 2L}', \angle^{-M} \angle \angle^{-L}' \angle^2} - \angle^{-L}' \angle + \angle^{-M}' \angle}{2} \quad (140)$$

Como puede apreciarse, hemos formado un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas ($\angle^-(ML_3)' \angle$, $\angle^-(ML)' \angle$ y $\angle^{-L}' \angle$) con las expresiones (136), (137) y (140). Resolviendo este sistema igualando las expresiones (136) y (140), y sustituyendo la $\angle^-(ML)' \angle$ por su valor dado por la ecuación (137), se llega a la siguiente igualdad final:

$$-\frac{V_i}{V_t} C_L - 3\frac{V_i}{V_t} C_M + 3\angle^{-M}' \angle - \angle^{-L}' \angle + 2\sqrt{K_{(ML)}^{M, L}', \angle^{-M} \angle \angle^{-L}' \angle^2} + K_{(ML_2)}^{M, 2L}', \angle^{-M} \angle \angle^{-L}' \angle^2 = 0 \quad (141)$$

Como vemos hemos conseguido una ecuación de segundo grado en $[L']$, que, una vez resuelta, nos permitirá calcular por sustitución directa el valor de $\log [ML_3']$. Es obvio -- que, para poder resolver la ecuación (141), necesitamos conocer las constantes de formación de los complejos ML y ML_2 , luego la determinación de la constante de estabilidad del complejo ML_3 -- necesita primero que podamos calcular las de los complejos de estequiometrías inferiores, así como determinar, en el intervalo de pH estudiado, los coeficientes $\alpha_{ML(H,OH)}$ y $\alpha_{ML_2(H,OH)}$.

Cuando las constantes sucesivas de formación de los complejos ML_x son muy parecidas, es problemático elegir el exceso de reactivo complejante con el que se ha de trabajar para -- calcular sobre todo la constante del complejo ML_2 . Esto, y la gran complejidad que implica el cálculo del término $\log \frac{[ML_3']}{[L']^3}$ a partir de los datos de los complejos de estequiometrías inferiores, nos ha impulsado a buscar, para este tipo de sistemas, unas condiciones operatorias que nos permitan simplificar los cálculos de la determinación sin pérdida de precisión en el valor de la constante del complejo 1:3 buscada.

Para ello, lo que se hace es lo siguiente: en lugar -- de calcular la constante del complejo 1:3 a partir de las de -- los complejos 1:2 y 1:1 determinadas previamente, seguir el proceso inverso, es decir, a partir de la constante de formación -- del complejo 1:3, calculada en una disolución que contenga un -- gran exceso de ligando frente a la concentración total de ca--- tión metálico, determinar la constante de estabilidad del com--- plejo 1:2, con un exceso bastante menor que el empleado para el 1:3, y a partir de ésta la constante del complejo 1:1 con el do--- ble de exceso solamente. El procedimiento se detallará a conti--- nuación para el caso de los complejos $In(III)$ -Acido oxálico.

III.5.4.6.1.- Complejo 1:3 In(III)-Acido oxálico.

Para calcular directamente la constante de formación del complejo 1:3, se trabaja con una disolución que contenga un gran exceso de ácido oxálico frente a la concentración total de In(III), de manera que pueda suponerse que la formación de complejos de estequiometrías inferiores (complejos 1:1 y complejos 1:2) es totalmente despreciable frente a la reacción de formación del complejo $\text{In}(\text{Ox})_3$ (naturalmente para que esto ocurra es necesario que las constantes de formación sucesivas no tengan valores muy diferentes, ya que si así fuera no se podría utilizar este procedimiento, y sería mucho más lógico seguir el proceso de cálculo del complejo 1:1, luego el 1:2 y finalmente el 1:3). En estas condiciones, es posible calcular el término $-\log(\frac{[\text{In}(\text{Ox})_3]'}{[\text{In}^{3+}]'})^3$ de la ecuación (133), del modo siguiente:

$$\frac{V_i}{V_t} c_{\text{Ox}} \approx [\text{Ox}'] + 3 [\text{In}(\text{Ox})_3]' \quad (142)$$

$$\frac{V_i}{V_t} c_{\text{In}} \approx [\text{In}^{3+}]' + [\text{In}(\text{Ox})_3]' \quad (143)$$

ya que suponemos que la suma de las concentraciones totales de los complejos 1:1 y 1:2 son despreciables frente a $[\text{In}(\text{Ox})_3]'$ en las condiciones de experimentación.

Despejando $[\text{In}(\text{Ox})_3]'$ de la ecuación (143) queda:

$$[\text{In}(\text{Ox})_3]' = \frac{V_i}{V_t} c_{\text{In}} - [\text{In}^{3+}]'$$

y despejando $[\text{Ox}']$ de la ecuación (142) y sustituyendo -----

$\mathcal{L}^-(\text{InOx}_3)' \mathcal{J}$ por su valor, se obtiene:

$$\mathcal{L}^-\text{Ox}' \mathcal{J} = -\frac{V_i}{V_t} C_{\text{Ox}} - 3 \mathcal{L}^-(\text{InOx}_3)' \mathcal{J} = -\frac{V_i}{V_t} C_{\text{Ox}} - 3 \left(-\frac{V_i}{V_t} C_{\text{In}} - \mathcal{L}^-(\text{In}^{3+})' \mathcal{J} \right)$$

Por consiguiente el término $\log(\mathcal{L}^-(\text{InOx}_3)' \mathcal{J} / \mathcal{L}^-\text{Ox}' \mathcal{J}^3)$ resulta finalmente:

$$\log\left(\frac{\mathcal{L}^-(\text{InOx}_3)' \mathcal{J}}{\mathcal{L}^-\text{Ox}' \mathcal{J}^3}\right) = \log\left(\frac{-\frac{V_i}{V_t} C_{\text{In}} - \mathcal{L}^-(\text{In}^{3+})' \mathcal{J}}{\mathcal{L}^-\text{Ox}' \mathcal{J}^3 - 3\left(-\frac{V_i}{V_t} C_{\text{In}} - \mathcal{L}^-(\text{In}^{3+})' \mathcal{J}\right)}\right) \quad (144)$$

Se ha tomado como concentración inicial molar de ----
In(III) para realizar la manipulación:

$$C_{\text{In(III)}} = 10^{-4} \text{ M}$$

y se ha intentado trabajar con un exceso muy grande de ácido --
oxálico de modo que $C_{\text{Ox}} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, observándose experimentalmen
te cómo la aguja del milivoltímetro oscilaba al intentar medir
el potencial, por lo que se desechó tan gran exceso, operándose,
finalmente, con una disolución que contiene:

$$C_{\text{In}} = 10^{-4} \text{ M} \quad ; \quad C_{\text{Ox}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

con la cual se han podido efectuar las medidas perfectamente, -
representando un exceso de ligando (50 veces) suficiente para -
nuestros fines.

Midiendo el potencial de esta disolución con el elec-
trodo de In(Hg) a diferentes valores de pH, a medida que se neu

traliza por adición de KOH, se obtienen los resultados experimentales que aparecen en la tabla XCIV, donde, naturalmente, se ha calculado el término $\log \left(\frac{[InOx_3]^-}{[Ox]^-^3} \right)$ con arreglo a la ecuación (144).

TABLA XCIV

Determinación potenciométrica de la constante de formación del complejo de estequiometría 1:3, In(III)-Acido oxálico, a partir de medidas consecutivas de potencial y de pH. (50 ml de solución donde $C_{In} = 10^{-4} M$, $C_{Ox} = 5 \cdot 10^{-3} M$, $\mu = 0,1 M$ con --- KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pIn	$3 \log \alpha_{Ox(H)}$	$\log \left(\frac{[InOx_3]^-}{[Ox]^-^3} \right)$	$\Sigma_{1:3}$
0,00	2,75	-610,5	8,63	3,43	2,98	15,04
0,48	3,00	-621	9,15	2,74	2,99	14,88
1,02	3,36	-635,5	9,88	1,84	3,00	14,72
1,24	3,53	-641,5	10,18	1,47	3,00	14,65
1,48	3,70	-647	10,45	1,15	3,01	14,61
1,70	3,87	-652	10,70	0,87	3,01	14,58
1,98	4,08	-656,5	10,93	0,60	3,02	14,55
2,20	4,31	-660,5	11,13	0,39	3,02	14,54
2,36	4,50	-662,5	11,23	0,26	3,02	14,51
2,48	4,75	-664,5	11,33	0,15	3,03	14,51
2,58	5,00	-666	11,40	0,09	3,03	14,52

Los puntos experimentales de coordenadas $\Sigma_{1:3}$ y pH - se hallan representados en la figura 82, donde:

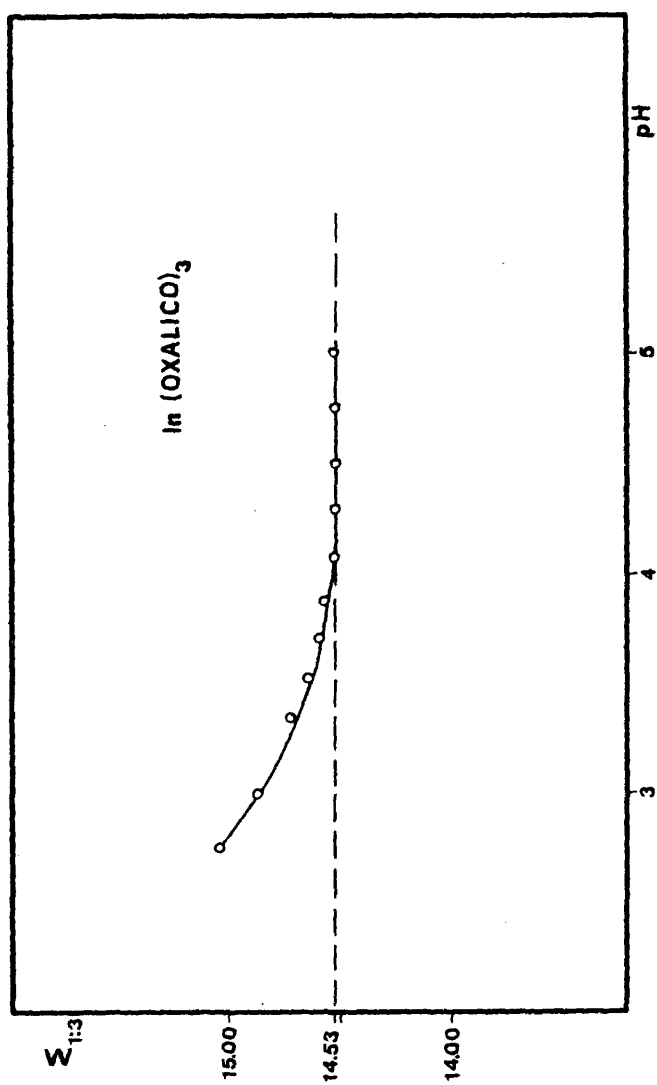


Fig.82.- Determinación potenciométrica por el método de RINGBOM-HARJU de la constante de formación del complejo 1:3 In(III)-Acido Oxálico.

$$AA_{1:3} = pIn + 3 \log \alpha_{Ox(H)} + \log \left(\frac{[InOx_3]^-}{[Ox]^-^3} \right)$$

La ordenada del mínimo de la curva obtenida es igual a $\log K_{In(Ox)_3}^{In,30x}$:

$$\log K_{In(Ox)_3}^{In,30x} = 14,53$$

No se observa, en la zona de pH estudiada, ninguna -- reacción colateral del complejo 1:3 con los protones o con los iones hidroxilo, pues no existen puntos experimentales alineados en pendiente (-1) ó (+1).

Una serie de cinco determinaciones de este complejo -- según el procedimiento detallado anteriormente arrojan los siguientes resultados:

Serie nº	$\log K_{In(Ox)_3}^{In,30x}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	14,53				
2	14,45				
3	14,53	14,53	0,054	0,024	$14,53 \pm 0,07$
4	14,55				
5	14,60				

con un margen de confianza del 95% ($t = 2,776$).

El valor de $\log K_{In(Ox)_3}^{In,30x}$ obtenido de este modo concuerda muy bien con el recogido de la bibliografía ($14,7 \pm 0,1$ a $20^\circ C$ y $\mu = 0,1M$) (205), por lo que, en un principio, parece lógico afirmar que el procedimiento de cálculo seguido es válido para el caso de sistemas complejantes de características similares al estudiado.

III.5.4.6.2.- Complejo 1:2 In(III)-Acido oxálico.

Para calcular la constante de estabilidad del complejo 1:2 se ha utilizado una disolución conteniendo un exceso moderado de complejante, con el fin de poder despreciar en el cálculo la formación del complejo de estequiometría 1:1 y tomar en cuenta sólo las concentraciones totales de complejos superiores.

Como se expuso en la parte teórica, la constante de formación del complejo de estequiometría 1:2 se calculará cuando el sumatorio $\Sigma_{1:2} = pIn + 2 \log \alpha_{Ox(H)} + \log \left(\frac{[InOx_2]^-}{[Ox]^-} \right)^2$ adopte un valor constante en un intervalo de pH. Ahora bien, si se supone que la concentración total de complejo $InOx$ es despreciable frente a las concentraciones totales de los complejos $In(Ox)_2$ y $In(Ox)_3$, es posible calcular el sumando $\log \left(\frac{[InOx_2]^-}{[Ox]^-} \right)^2$ del modo que exponemos a continuación para un caso general de un complejo ML_x , con el objeto de simplificar las expresiones que resulten.

Si se efectúa el balance de conservación para el ligando y para el catión, sin tener en cuenta la concentración $[ML]^-$ por ser ésta despreciable frente a $[ML_2]^-$ y $[ML_3]^-$, resulta:

$$\frac{V_i}{V_t} C_M = [M]^- + [ML_2]^- + [ML_3]^- \quad (145)$$

$$\frac{V_i}{V_t} C_L = [L]^- + 2[ML_2]^- + 3[ML_3]^- \quad (146)$$

Despejando $[ML_2]^-$ de la ecuación (145), tendre

mos:

$$\angle^-(ML_2)', \angle = -\frac{V}{V_t} \frac{i}{t} C_M - \angle^-(M)', \angle - \angle^-(ML_3)', \angle \quad (147)$$

y haciendo lo propio con $\angle^-(L)', \angle$ en la ecuación (146):

$$\angle^-(L)', \angle = -\frac{V}{V_t} \frac{i}{t} C_L - 2\angle^-(ML_2)', \angle - 3\angle^-(ML_3)', \angle$$

y sustituyendo $\angle^-(ML_2)', \angle$ por su valor dado por la ecuación --- (147) resulta:

$$\begin{aligned} \angle^-(L)', \angle &= -\frac{V}{V_t} \frac{i}{t} C_L - 2\left(-\frac{V}{V_t} \frac{i}{t} C_M - \angle^-(M)', \angle - \angle^-(ML_3)', \angle\right) - 3\angle^-(ML_3)', \angle = \\ &= -\frac{V}{V_t} \frac{i}{t} C_L - 2\left(-\frac{V}{V_t} \frac{i}{t} C_M\right) + 2\angle^-(M)', \angle - \angle^-(ML_3)', \angle = \\ &= -\frac{V}{V_t} \frac{i}{t} (C_L - 2C_M) + 2\angle^-(M)', \angle - \angle^-(ML_3)', \angle \quad (148) \end{aligned}$$

Por consiguiente el término $\log \left(\frac{\angle^-(ML_2)', \angle}{\angle^-(L)', \angle^2} \right)$ puede escribirse finalmente como:

$$\log \left(\frac{\angle^-(ML_2)', \angle}{\angle^-(L)', \angle^2} \right) = \log \left(\frac{-\frac{V}{V_t} \frac{i}{t} C_M - \angle^-(M)', \angle - \angle^-(ML_3)', \angle}{\left[-\frac{V}{V_t} \frac{i}{t} (C_L - 2C_M) + 2\angle^-(M)', \angle - \angle^-(ML_3)', \angle \right]^2} \right) \quad (149)$$

Aplicando este razonamiento al caso del complejo ---

$In(Ox)_2$ tendremos:

$$\log \left(\frac{\angle^-(InOx_2)', \angle}{\angle^-(Ox)', \angle^2} \right) = \log \left(\frac{-\frac{V}{V_t} \frac{i}{t} C_{In} - \angle^-(In^{3+})', \angle - \angle^-(InOx_3)', \angle}{\left[-\frac{V}{V_t} \frac{i}{t} (C_{Ox} - 2C_{In}) + 2\angle^-(In^{3+})', \angle - \angle^-(InOx_3)', \angle \right]^2} \right)$$

Como puede apreciarse en la igualdad (149) aparece la concentración total de complejo 1:3, $\angle^-(ML_3)'$, la cual puede ser calculada, en las condiciones que estamos considerando, a partir de la constante de formación $K_{ML_3}^{M, 3L}$, determinada previamente.

En efecto, consideremos de nuevo el balance de conservación del catión y del ligando expresado por las ecuaciones -- (145) y (146). Si multiplicamos la ecuación (145) por dos y la restamos miembro a miembro de la igualdad (146) obtenemos:

$$\begin{aligned} -\frac{V}{V_t}i - C_L - 2\frac{V}{V_t}i - C_M &= \angle^-L' + 2\angle^-(ML_2)' + 3\angle^-(ML_3)' - 2\angle^-M' - \\ &- 2\angle^-(ML_2)' - 2\angle^-(ML_3)' = \\ &= \angle^-L' - 2\angle^-M' + \angle^-(ML_3)' \end{aligned}$$

Despejando $\angle^-(ML_3)'$ de la expresión anterior se consigue:

$$\begin{aligned} \angle^-(ML_3)' &= -\frac{V}{V_t}i - C_L - 2\frac{V}{V_t}i - C_M + 2\angle^-M' - \angle^-L' = -\frac{V}{V_t}i - (C_L - 2C_M) + 2\angle^-M' - \\ &- \angle^-L' \quad (150) \end{aligned}$$

Consideremos, a continuación, la expresión de la constante condicional $K_{(ML_3)}^{M, 3L}$:

$$K_{(ML_3)}^{M, 3L} = \frac{\angle^-(ML_3)'}{\angle^-M' \angle^-L'^3}$$

Despejando de esta expresión $\angle^-(ML_3)'$, tenemos:

$$\angle^-(\text{ML}_3)' = K_{(\text{ML}_3)}^{M, 3L}, \quad \angle^-\text{M} \angle^-\text{L}'^3 \quad (151)$$

Con las ecuaciones (150) y (151) hemos formado un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas ($\angle^-(\text{ML}_3)'$ y $\angle^-\text{L}'$) donde se conocen todos los demás términos, ya que de la determinación de la constante del complejo 1:3, se han obtenido los valores de $K_{\text{ML}_3}^{M, 3L}$, $\alpha_{\text{ML}_3}(\text{H}, \text{OH})$ y $\alpha_{\text{L}}(\text{H})$.

Resolviendo por igualación el anterior sistema conseguimos:

$$K_{(\text{ML}_3)}^{M, 3L}, \angle^-\text{M} \angle^-\text{L}'^3 + \angle^-\text{L}' - \frac{V_i}{V_t} (C_L - 2C_M) - 2\angle^-\text{M}' = 0 \quad (152)$$

siendo la igualdad (152) una ecuación de tercer grado en $\angle^-\text{L}'$ de cuya resolución es posible calcular, posteriormente, por --- sustitución, el valor de $\angle^-(\text{ML}_3)'$ buscado.

Para realizar la determinación de la constante de estabilidad del complejo $\text{In}(\text{Ox})_2$ se han escogido como concentraciones molares iniciales:

$$C_{\text{In}} = 10^{-4} \text{M} ; \quad C_{\text{Ox}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{M}$$

condiciones experimentales con las cuales podemos suponer que:

$$\angle^-(\text{InOx})' \ll \angle^-(\text{InOx}_2)' \text{ y } \angle^-(\text{InOx}_3)'$$

y aplicar a este caso concreto todo el razonamiento anteriormente realizado para un caso general.

Midiendo el potencial de una disolución de este tipo

con el electrodo de In(Hg), a diferentes valores de pH, se han obtenido los resultados experimentales expuestos en la tabla --XCV, donde el término $\log \left(\frac{\gamma^-(\text{InOx}_2)'}{\gamma^-(\text{Ox}')^2} \right)$ se ha calculado a partir de las ecuaciones (149), (150) y (151) aplicadas a este complejo $\text{In}(\text{Ox})_2$, tomándose como $K_{\text{ML}_3}^{\text{M},3\text{L}}$, $10^{14,53}$, y como $\alpha_{\text{InOx}_3(\text{H},\text{OH})}$, 1.

TABLA XCV

Determinación potenciométrica de la constante de estabilidad del complejo de estequiometría 1:2, In(III)-Acido oxálico, mediante el método de RINGBOM-HARJU, en unas condiciones experimentales donde $\gamma^-(\text{InOx})' \ll \gamma^-(\text{InOx}_2)'$ y $\gamma^-(\text{InOx}_3)'$. (50 ml de solución donde $C_{\text{In}} = 10^{-4}\text{M}$, $C_{\text{Ox}} = 5 \cdot 10^{-4}\text{M}$, $\mu = 0,1\text{M}$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$).

KOH (ml)	pH	E (mV)	pIn	$2\log \alpha_{\text{Ox}(\text{H})}$	$\log \left(\frac{\gamma^-(\text{InOx}_2)'}{\gamma^-(\text{Ox}')^2} \right)$	$\Sigma_{1:2}$
0,00	3,04	-572	6,70	1,75	3,04	11,49
0,52	3,23	-578	7,00	1,43	3,04	11,47
0,88	3,42	-583,5	7,28	1,13	3,04	11,45
1,14	3,64	-589,5	7,58	0,84	3,04	11,46
1,30	3,82	-594	7,80	0,63	3,03	11,46
1,40	3,98	-597	7,95	0,48	3,03	11,46
1,52	4,24	-601	8,15	0,30	3,03	11,48
1,60	4,54	-604,5	8,33	0,16	3,02	11,51
1,68	4,89	-608	8,50	0,08	3,02	11,60

En esta ocasión no hemos creído necesario realizar la representación gráfica de $\Sigma_{1:2} = f(\text{pH})$, pues como vemos en la tabla XCV, se obtiene prácticamente una línea recta al tomar -- $\Sigma_{1:2}$ un valor constante en casi todo el rango de pH estudiado. Los valores de $\Sigma_{1:2}$ se obtienen, como ya es sabido, según:

$$\Sigma_{1:2} = \text{pIn} + 2 \log \alpha_{\text{Ox(H)}} + \log \left(\frac{[\text{InOx}_2]'}{[\text{Ox}]'^2} \right)$$

La media aritmética de los valores de $\Sigma_{1:2}$ que se -- encuentran dentro de la llave en la tabla XCV proporciona el va-
lor de la constante $K_{\text{In(Ox)}_2}^{\text{In,20x}}$:

$$\log K_{\text{In(Ox)}_2}^{\text{In,20x}} = 11,47$$

Se ha realizado una serie de cinco determinaciones de la constante de formación de este complejo (InOx_2) siguiendo el procedimiento detallado anteriormente, obteniéndose los siguientes resultados:

Serie nº	$\log K_{\text{In(Ox)}_2}^{\text{In,20x}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	s_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot s_m$
1	11,47				
2	11,52				
3	11,45	11,47	0,045	0,020	$11,47 \pm 0,06$
4	11,49				
5	11,40				

con un margen de confianza del 95% ($t = 2,776$).

Se ha encontrado en la bibliografía un dato correspondiente a la estabilidad de este complejo, resultando ser de ---
 $\log K_{\text{In(Ox)}_2}^{\text{In,20x}} = 10,52$ (268), calculado por experiencias de repar

to entre dos fases a 25°C y $\mu=1(\text{NaClO}_4)$. Como puede apreciarse, la condiciones de fuerza iónica de ambas determinaciones son -- muy diferentes y, como es sabido, al aumentar ésta disminuye la constante de formación del complejo. Habida cuenta de la elevada carga del catión In(III) y de que se trata de la reacción -- con dos moléculas de ácido oxálico, se llega a la conclusión de la gran importancia que tiene en esta ocasión la diferencia de fuerzas iónicas. Según el diagrama de conversión aproximada de RINGBOM (153), ese valor de 10,52 para $\mu=1\text{M}$ se convierte en -- aproximadamente 11,2 a $\mu=0,5$ (no se tienen datos para fuerzas iónicas mayores), por lo que puede concluirse que la concordancia entre el valor bibliográfico y el obtenido por nosotros es bastante satisfactoria. Esta concordancia, y el hecho de obtener un tramo bastante grande de pH, donde $\Sigma_{1;2}$ permanece constante, parece apoyar la validez de las suposiciones teóricas -- que nos han permitido desarrollar el método de determinación de la constante $K_{\text{In(III)}_2^{\text{Ox}}}$, detallado anteriormente, y por tanto posibilita su extensión a sistemas complejantes de características análogas al estudiado.

III.5.4.6.3.- Complejo 1:1 In(III)-Ácido oxálico.

Para llevar a cabo la determinación de la constante de formación de este complejo, se ha trabajado con una disolución que contiene unas concentraciones molares iniciales de:

$$C_{\text{In}} = 10^{-4}\text{M} ; \quad C_{\text{Ox}} = 2 \cdot 10^{-4}\text{M}$$

con el fin de poder despreciar la formación del complejo de es-

tequimetría 1:3 frente a las concentraciones totales de los complejos InOx y In(Ox)_2 .

En efecto, si consideramos un caso general de un complejo ML_x , donde x puede ser 1, 2 ó 3, y realizamos el balance de conservación del catión y del ligando tendremos, como ya vimos en el apartado III.5.4.6. las siguientes igualdades:

$$-\frac{V_i}{V_t} - C_M = \text{L}^{\sim} \text{M}' \text{J} + \text{L}^{\sim} (\text{ML})' \text{J} + \text{L}^{\sim} (\text{ML}_2)' \text{J} + \text{L}^{\sim} (\text{ML}_3)' \text{J} \quad (134)$$

$$-\frac{V_i}{V_t} - C_L = \text{L}^{\sim} \text{L}' \text{J} + \text{L}^{\sim} (\text{ML})' \text{J} + 2\text{L}^{\sim} (\text{ML}_2)' \text{J} + 3\text{L}^{\sim} (\text{ML}_3)' \text{J} \quad (135)$$

Despejando de la ecuación (134) $\text{L}^{\sim} (\text{ML})' \text{J}$:

$$\text{L}^{\sim} (\text{ML})' \text{J} = -\frac{V_i}{V_t} - C_M - \text{L}^{\sim} \text{M}' \text{J} - \text{L}^{\sim} (\text{ML}_2)' \text{J} - \text{L}^{\sim} (\text{ML}_3)' \text{J} \quad (153)$$

y haciendo lo mismo con $\text{L}^{\sim} \text{L}' \text{J}$ de la ecuación (135), y sustituyendo $\text{L}^{\sim} (\text{ML})' \text{J}$ por su valor dado por la igualdad (153) obtenemos:

$$\begin{aligned} \text{L}^{\sim} \text{L}' \text{J} &= -\frac{V_i}{V_t} - C_L - \text{L}^{\sim} (\text{ML})' \text{J} - 2\text{L}^{\sim} (\text{ML}_2)' \text{J} - 3\text{L}^{\sim} (\text{ML}_3)' \text{J} = \\ &= -\frac{V_i}{V_t} - C_L - \left(-\frac{V_i}{V_t} - C_M + \text{L}^{\sim} \text{M}' \text{J} + \text{L}^{\sim} (\text{ML}_2)' \text{J} + \text{L}^{\sim} (\text{ML}_3)' \text{J} \right) - 2\text{L}^{\sim} (\text{ML}_2)' \text{J} - \\ &\quad - 3\text{L}^{\sim} (\text{ML}_3)' \text{J} = -\frac{V_i}{V_t} - (C_L - C_M) + \text{L}^{\sim} \text{M}' \text{J} - \text{L}^{\sim} (\text{ML}_2)' \text{J} - 2\text{L}^{\sim} (\text{ML}_3)' \text{J} \end{aligned} \quad (154)$$

De donde el término $\log (\text{L}^{\sim} (\text{ML})' \text{J} / \text{L}^{\sim} \text{L}' \text{J})$ que, como vimos en la parte teórica, es necesario para calcular el valor de $\Sigma_{1:1}$ a cada pH, puesto que: $\Sigma_{1:1} = \text{pM} + \log \alpha_{\text{L(H)}} + \log$

$(\bar{L}(\text{ML})' / \bar{L}'_L)$, puede calcularse mediante la expresión siguiente:

$$\log \left(\frac{\bar{L}(\text{ML})'}{\bar{L}'_L} \right) = \log \left(\frac{-\frac{V_i}{V_t} - C_M - \bar{L}'_M - \bar{L}(\text{ML}_2)' - \bar{L}(\text{ML}_3)'}{-\frac{V_i}{V_t} - (C_L - C_M) + \bar{L}'_M - \bar{L}(\text{ML}_2)' - 2\bar{L}(\text{ML}_3)'} \right) \quad (155)$$

Como vemos en la igualdad (155) aparecen los términos $\bar{L}(\text{ML}_2)'$ y $\bar{L}(\text{ML}_3)'$ los cuales podrán calcularse gracias a las constantes de formación $K_{(\text{ML}_2)}^{M, 2L'}$ y $K_{(\text{ML}_3)}^{M, 3L'}$, determinadas previamente. Para ello consideraremos nuevamente el balance de conservación, y restando miembro a miembro la ecuación (134) de la igualdad (135) obtenemos:

$$-\frac{V_i}{V_t} - (C_L - C_M) = \bar{L}'_L + \bar{L}(\text{ML}_2)' + 2\bar{L}(\text{ML}_3)' - \bar{L}'_M \quad (156)$$

Además sabemos que:

$$\bar{L}(\text{ML}_2)' = K_{(\text{ML}_2)}^{M, 2L'} \bar{L}'_M \bar{L}'_L^2 \quad (157)$$

y que:

$$\bar{L}(\text{ML}_3)' = K_{(\text{ML}_3)}^{M, 3L'} \bar{L}'_M \bar{L}'_L^3 \quad (158)$$

por consiguiente, tenemos un sistema de tres ecuaciones (156), (157) y (158) con tres incógnitas, \bar{L}'_L , $\bar{L}(\text{ML}_2)'$ y $\bar{L}(\text{ML}_3)'$, de cuya resolución podríamos conseguir el término buscado $\log (\bar{L}(\text{ML})' / \bar{L}'_L)$.

Ahora bien, en la resolución de dicho sistema surge una ecuación del tipo:

$$ax^3 + bx^2 + cx - d = 0$$

que, como es sabido, necesita de un cambio de variable para resolverse, lo que hace que el cálculo de la igualdad (155) sea muy laborioso. Por ello, es por lo que hemos buscado unas condiciones experimentales que permitan simplificar un poco dicho cálculo. Si se trabaja con una disolución del tipo de la mencionada anteriormente ($C_{In} = 10^{-4} M$, $C_{Ox} = 2 \cdot 10^{-4} M$) parece muy lógico suponer que la concentración total de complejo ML_3 (que ya no era muy grande en las condiciones experimentales utilizadas para el cálculo de la constante $In(Ox)_2$) puede despreciarse en los balances de conservación del catión y del ligando, frente a las concentraciones totales de complejo ML y ML_2 , con lo cual la igualdad (155) quedaría:

$$\log \left(\frac{[ML]'}{[L]'} \right) = \log \left(\frac{-\frac{V_i}{V_t} C_M - [M'] - [ML_2]'}{-\frac{V_i}{V_t} (C_L - C_M) + [M'] - [ML_2]'} \right)$$

pudiendo calcularse ahora de un modo completamente análogo al detallado en el apartado III.5.4.1.3, para el complejo $In(III)$ -AIDA, ya que se conoce la constante $K_{(ML_2)}^{M, 2L'}$.

Por lo tanto, resumiendo, vamos a determinar la constante de formación del complejo de estequiometría 1:1, $In(III)$ -Oxálico, a partir de medidas de potencial y de pH de una disolución donde $C_{In} = 10^{-4} M$ y $C_{Ox} = 2 \cdot 10^{-4} M$, calculando, para cada -

valor experimental del pH, el sumatorio:

$$\sum_{1:1} = pIn + \log \alpha_{Ox(H)} + \log \left(\frac{\angle^-(InOx)' \angle}{\angle^-Ox' \angle} \right)$$

donde:

$$\log \left(\frac{\angle^-(InOx)' \angle}{\angle^-Ox' \angle} \right) = \log \left(\frac{\frac{V_i}{V_t} C_{In} - \angle^-(In^{3+})' \angle - \angle^-(InOx_2)' \angle}{\frac{V_i}{V_t} (C_{Ox} - C_{In}) + \angle^-(In^{3+})' \angle - \angle^-(InOx_2)' \angle} \right) \quad (159)$$

Para el cálculo de $\angle^-(InOx_2)' \angle$ se ha utilizado el valor medio de $K_{In,2Ox}^{In,2Ox}$ obtenido en el apartado III.5.4.6.2., es decir, $10^{11,47}$.

Los resultados que se han obtenido, de este modo, se hallan recogidos en la tabla XCVI. La columna $\log C_1$ de esta tabla la hemos calculado a partir de la igualdad (159), mientras que la columna de $\log C_2$, se ha calculado sin tener en cuenta - tampoco la corrección debida a la posible formación del complejo 1:2, $In(Ox)_2$, en las condiciones de experimentación indicadas, es decir calculando el $\log (\angle^-(InOx)' \angle / \angle^-Ox' \angle)$ como:

$$\log \left(\frac{\angle^-(InOx)' \angle}{\angle^-Ox' \angle} \right) = \log \left(\frac{\frac{V_i}{V_t} C_{In} - \angle^-(In^{3+})' \angle}{\frac{V_i}{V_t} (C_{Ox} - C_{In}) + \angle^-(In^{3+})' \angle} \right)$$

$(\sum_{1:1})_1$ representa el sumatorio de $pIn + \log \alpha_{Ox(H)} + \log C_1$, mientras que $(\sum_{1:1})_2$ es igual a $pIn + \log \alpha_{Ox(H)} + \log C_2$.

En la figura 83 se encuentran representados gráficamente los puntos experimentales de coordenadas $(\sum_{1:1})_1$ y pH.

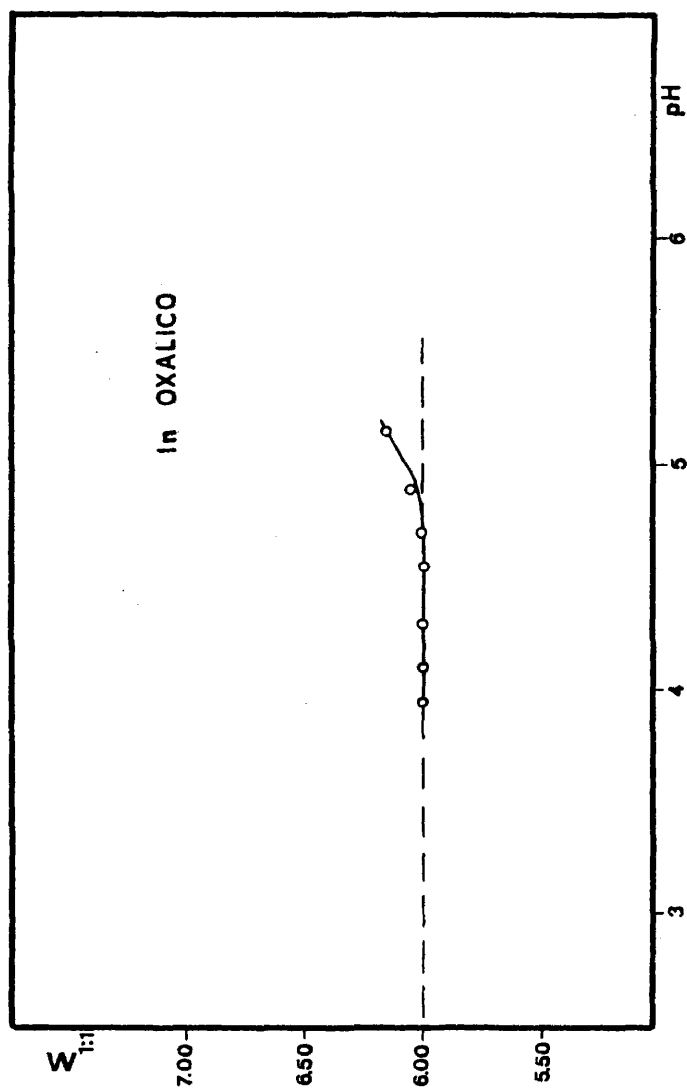


Fig.83.- Determinación potenciométrica por el método de RINGBOM-HARJU de la constante de formación del complejo 1:1 In(III)-Acido Oxálico.

TABLA XCVI

Determinación potenciométrica de la constante de formación del complejo 1:1, In(III)-Acido Oxálico, a partir de medidas conjuntas y sucesivas de potencial y de pH.

(50 ml de solución donde $C_{In} = 10^{-4} M$, $C_{Ox} = 2 \cdot 10^{-4} M$, $\mu = 0,1 M$ con $--- KNO_3$, $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pIn	$\log \alpha_{Ox(H)}$	$\log C_1$	$\log C_2$	$(\Sigma_{1:1})_1$	$(\Sigma_{1:1})_2$
0,00	2,95	-541,5	5,18	0,96	-0,14	-0,06	6,00	6,08
0,56	3,10	-543,5	5,28	0,83	-0,12	-0,05	5,99	6,06
1,04	3,30	-546,5	5,43	0,66	-0,10	-0,03	5,99	6,06
1,40	3,54	-550	5,60	0,48	-0,08	-0,02	6,00	6,06
1,56	3,71	-552	5,70	0,38	-0,07	-0,02	6,01	6,06
1,66	3,91	-554,5	5,83	0,27	-0,06	-0,01	6,04	6,09
1,74	4,14	-558	6,00	0,18	-0,04	-0,01	6,14	6,17

Por lo tanto el $\log K_{InOx}^{In,Ox}$ tiene un valor de:

$$\log K_{InOx}^{In,Ox} = 6,00$$

Como puede deducirse de la observación de la tabla XCVI, en las condiciones experimentales por nosotros utilizadas las correcciones debidas a la existencia del complejo $In(Ox)_2$ no modifican grandemente el valor de $\Sigma_{1:1}$, por lo que parece razonable la suposición hecha de no tener en cuenta la formación del complejo 1:3, ya que éste apenas tendría influencia sobre el valor de $\log K_{InOx}^{In,Ox}$ calculado con una disolución que

tenga las características ya comentadas.

Una serie de cinco determinaciones de esta constante, utilizando en todas ellas la igualdad (159) para calcular el -- sumando $\log (\bar{L}(\text{InOx})' / \bar{L}\text{Ox}')_j$, nos da los siguientes resultados:

Serie nº	$\log K_{\text{InOx}}^{\text{In, Ox}}$	\bar{x}	∇_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	6,00				
2	6,04				
3	6,08	6,02	0,040	0,018	$6,02 \pm 0,05$
4	5,98				
5	6,00				

con un margen de confianza del 95% ($t = 2,776$).

Una vez determinadas las constantes de formación de los complejos InOx , $\text{In}(\text{Ox})_2$ e $\text{In}(\text{Ox})_3$, ya si es posible tener en cuenta la formación de los dos tipos de complejos restantes, cuando se esté procediendo al cálculo de la constante de formación del tercero. En efecto, utilizando como ecuaciones de trabajo los balances de conservación de la cantidad de catión y de ligando (ecuaciones 134 y 135), y las expresiones de las constantes de estabilidad condicionales de los tres complejos considerados, se pueden formar, en cada caso, sistemas de ecuaciones que permitan resolver todas las incógnitas existentes.

Así por ejemplo, si lo que queremos es calcular la influencia en el término $\log (\bar{L}(\text{ML}_2)' / \bar{L}'^2)$ (utilizaremos -- símbolos generales con el fin de simplificar la notación) de los complejos $(\text{ML})'$ y $(\text{ML}_3)'$, se procederá con el siguiente razonamiento:

Despejando $\bar{L}(\text{ML}_2)'$ de la ecuación (134):

$$\angle^-(ML_2)' = \frac{V_i}{V_t} C_M - \angle^-M' - \angle^-(ML)' - \angle^-(ML_3)' \quad (160)$$

y despejando \angle^-L' de la ecuación (135) y sustituyendo $\angle^-(ML_2)'$ por el valor de la igualdad (160):

$$\begin{aligned} \angle^-L' &= \frac{V_i}{V_t} C_L - \angle^-(ML)' - 2\angle^-(ML_2)' - 3\angle^-(ML_3)' = \\ &= \frac{V_i}{V_t} (C_L - 2C_M) + \angle^-(ML)' + 2\angle^-M' - \angle^-(ML_3)' \quad (161) \end{aligned}$$

y por tanto:

$$\frac{\angle^-(ML_2)'}{\angle^-L'^2} = \frac{\frac{V_i}{V_t} C_M - \angle^-M' - \angle^-(ML)' - \angle^-(ML_3)'}{\left[\frac{V_i}{V_t} (C_L - 2C_M) + \angle^-(ML)' + 2\angle^-M' - \angle^-(ML_3)' \right]^2} \quad (162)$$

Para calcular $\angle^-(ML)'$ y $\angle^-(ML_3)'$ multiplicamos la ecuación (134) por 2 y la restamos miembro a miembro de la ecuación (135) con lo que se elimina $\angle^-(ML_2)'$, quedando finalmente:

$$\angle^-(ML_3)' = \frac{V_i}{V_t} (C_L - 2C_M) - \angle^-L' + 2\angle^-M' + \angle^-(ML)' \quad (136)$$

Como además:

$$\angle^-(ML_3)' = K_{(ML_3)}^{M, 3L}, \angle^-M' \angle^-L'^3 \quad (151)$$

y

$$\angle^-(ML)' = K_{(ML)}^{M, L}, \angle^-M' \angle^-L' \quad (137)$$

ya tenemos un sistema de tres ecuaciones, (136), (151) y (137), con tres incógnitas, $[ML_3]^-$, $[ML]^-$ y $[L]^-$, que resolviéndolo nos permite calcular completo el término $[ML_2]^- / [L]^{-2}$.

Conviene señalar, no obstante, el hecho de que no se pueden calcular desde un principio todos los términos $[ML_x]^- / [L]^{-x}$ completos, ya que para ello se precisaría conocer el valor de las constantes de formación de los demás complejos, y éstas no se pueden calcular sin tener en cuenta la formación del complejo considerado, a no ser, que se trabaje en unas condiciones experimentales tales que permitan realizar algunas suposiciones tendentes a suprimir algún término $[ML_x]^-$ de los balances de conservación de la cantidad de catión y de ligando, punto éste que se ha desarrollado extensamente en este capítulo.

Se ha comprobado con los resultados experimentales de la tabla XCV (que nos sirvieron para calcular la constante $K_{In,20x}^{In(Ox)_2}$) que si se realiza el cálculo para cada valor del pH de $\sum_{1:1}$, siendo:

$$\sum_{1:1} = pIn + \log \alpha_{Ox(H)} + \log \left(\frac{[InOx]^-}{[Ox]^-} \right)$$

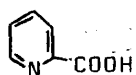
no se obtiene ninguna zona donde dicho valor de $\sum_{1:1}$ permanezca constante, es decir, no se consigue un "palier" del cual podamos deducir la constante de formación del complejo 1:1. Esto nos indica que si las condiciones experimentales no son las adecuadas para que se forme un determinado complejo, no se podrán conseguir resultados válidos para el cálculo de su constante.

Finalmente indicaremos que se podría haber realizado

el cálculo de las constantes de formación de los complejos InOx , In(Ox)_2 y In(Ox)_3 , comenzando por el complejo 1:1, y siguiendo por los complejos de estequiometría superior, corrigiendo estos en base a las constantes de estabilidad de los complejos de estequiometría inferior. Ahora bien, nos ha parecido más riguroso hacerlo en la forma como se ha discutido en este capítulo, - ya que, para los sistemas donde las constantes de formación sucesivas no son muy diferentes, es más correcto controlar el exceso de ligando, para estudiar un complejo, conociendo la estabilidad del de estequiometría inmediatamente superior, calculada en una determinación con un mayor exceso de complejante.

III.5.4.7.- Complejos In(III)-Acido Picolínico.

El ácido picolínico (ácido 2-piridin-carboxílico):



tiene como cologaritmo de su constante de disociación a 25°C y fuerza iónica 0,1M en KNO_3 (269):

$$5,20$$

por consiguiente, calcularemos el coeficiente $\alpha_{\text{Pi(H)}}$ mediante la ecuación:

$$\alpha_{\text{Pi(H)}} = 1 + 10^{5,20} [\text{H}^+]$$

Como anteriormente ocurrió en el caso de los complejos de In(III) con ácido oxálico, se ha comprobado la existencia de un complejo de estequiometría 1:3, $\text{In}(\text{Pi})_3$ (nótese la coincidencia de estructura del anillo quelato que formaría el ácido picolínico con el In(III), con el que se forma con la 8-hidroxiquinoleína, al cual dimos como ejemplo en la introducción de este capítulo). Vamos a aplicar, pues, para el cálculo de las constantes de formación de los complejos $\text{In}(\text{Pi})_x$, todos los principios teóricos que se detallaron exhaustivamente en los apartados III.5.4.6., III.5.4.6.1., III.5.4.6.2 y III.5.4.6.3. para los distintos complejos In(III)-Acido oxálico.

III.5.4.7.1.- Complejo 1:3 In(III)-Acido Pícolínico.

Para escoger la relación inicial de concentraciones molares de In(III) y ácido picolínico válida para efectuar la determinación de la constante $K_{\text{In}(\text{Pi})_3}^{\text{In},3\text{Pi}}$, se procedió primeramente a comprobar si con un exceso de cien veces de ligando con respecto al catión metálico ($C_{\text{In}}=10^{-4}\text{M}$ y $C_{\text{Pi}}=10^{-2}\text{M}$) podía conseguirse una zona de pH donde $\Sigma_{1:2} = \text{pIn} + 2 \log \alpha_{\text{Pi}(\text{H})} + \log \left(\frac{[\text{InPi}_2]'}{[\text{Pi}]'} \right)^2$ adoptara un valor constante, es decir si se podía tener un "palier" de medidas que nos diera el valor de $\log K_{\text{In}(\text{Pi})_2}^{\text{In},2\text{Pi}}$. Se observó experimentalmente que no era así, sino que a medida que aumentaba el pH (mayor concentración de picolato libre) aumentaban considerablemente los valores de $\Sigma_{1:2}$, lo que, en un principio, parece indicar que, en esas condiciones de experimentación, lo que existe en disolución es el complejo de estequiometría superior (el $\text{In}(\text{Pi})_3$).

Por lo tanto, se van a emplear como concentraciones experimentales iniciales con vistas a determinar la constante

$K_{In(Pi)_3}^{In,3Pi}$, las siguientes:

$$C_{In} = 10^{-4}M; C_{Pi} = 10^{-2}M$$

de este modo se trabaja con un exceso de ligando suficiente como para suponer que las concentraciones totales de complejo --- $InPi$ y $In(Pi)_2$ son despreciables frente a la concentración total del complejo de estequiometría 1:3, por lo que para determinar la constante de formación de este último se calculará, en cada valor experimental del pH, el sumatorio $\Sigma_{1:3}$ donde:

$$\Sigma_{1:3} = pIn + 3 \log \alpha_{Pi(H)} + \log \left(\frac{[InPi_3]^-}{[Pi']^3} \right)$$

obteniéndose el valor de $\log \left(\frac{[InPi_3]^-}{[Pi']^3} \right)$, para cada medida experimental, a partir de:

$$\log \left(\frac{[InPi_3]^-}{[Pi']^3} \right) = \log \left(\frac{\frac{V_i}{V_t} C_{In} - [In^{3+}]^-}{\frac{V_i}{V_t} C_{Pi} - 3 \left(\frac{V_i}{V_t} C_{In} - [In^{3+}]^- \right)} \right)^3$$

Los resultados experimentales, conseguidos con una dilución de este tipo, se han recogido en la tabla XCVII.

En la figura 84 se han representado los valores de $\Sigma_{1:3}$ en función del pH. Como puede observarse en la tabla XCVII y en la figura 84, se obtiene un valor de $\log K_{In(Pi)_3}^{In,3Pi}$:

$$\log K_{In(Pi)_3}^{In,3Pi} = 15,77$$

El hecho de que el valor de $\Sigma_{1:3}$ sea prácticamente -

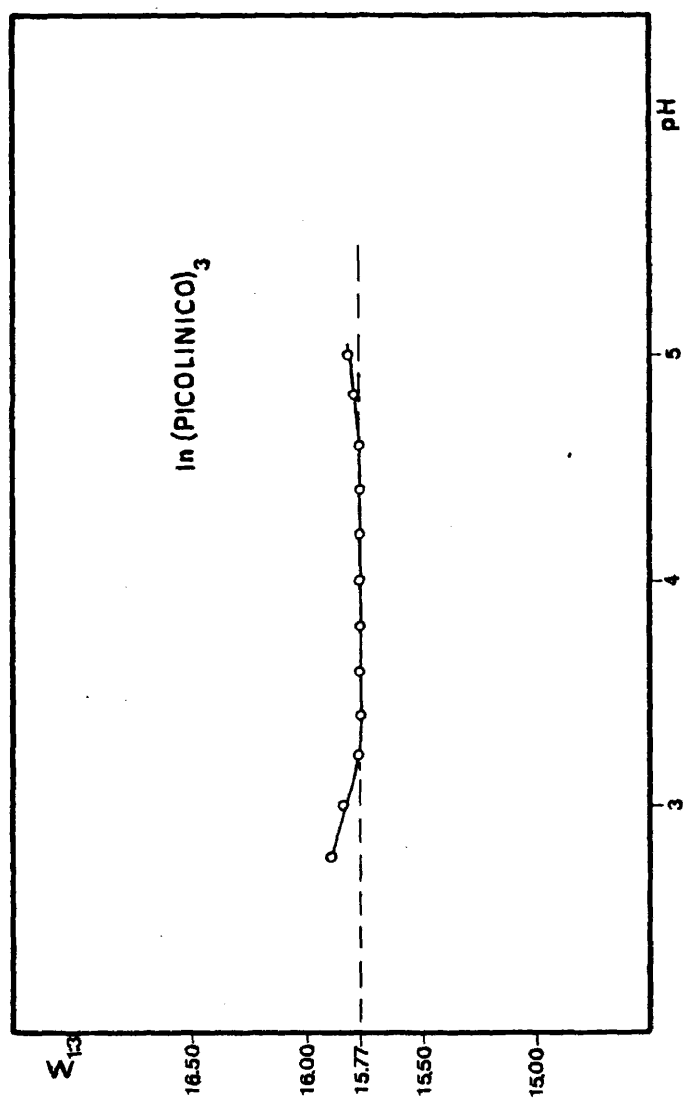


Fig.84.- Determinación potenciométrica por el método de RINGBOM-HARJU de la constante de estabilidad del complejo de estequiometría 1:3 In(III) -Acido picolínico.

constante en todo el rango de pH estudiado, hace pensar que el predominio del complejo de estequiometría 1:3, en ese intervalo de pH, es completo, por lo que es plenamente asumible la suposición realizada de despreciar las concentraciones totales de los complejos de estequiometrías inferiores, en las condiciones de experimentación señaladas, para el cálculo de $\log \left(\frac{[InPi_3]^-}{[Pi^-]^3} \right)$.

TABLA XCVII

Determinación potenciométrica, mediante el método de RINGBOM-HARJU, de la constante de formación del complejo $In(III)$ -(Acido picolínico)₃, utilizando un electrodo de $In(Hg)$.
(50 ml de solución donde $C_{In}=10^{-4}M$, $C_{Pi}=10^{-2}M$, $\mu=0,1M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pIn	$3\log \alpha_{Pi(H)}$	$\log \left(\frac{[InPi_3]^-}{[Pi^-]^3} \right)$	$\Sigma_{1:3}$
0,00	2,77	-569,5	6,58	7,29	2,04	15,91
1,20	3,00	-581,5	7,18	6,60	2,06	15,84
1,92	3,22	-593	7,75	5,95	2,07	15,77
2,34	3,40	-603,5	8,28	5,42	2,08	15,78
2,72	3,61	-616	8,90	4,80	2,09	15,78
3,00	3,79	-626	9,40	4,28	2,09	15,77
3,34	4,00	-637,5	9,98	3,68	2,10	15,76
3,76	4,20	-648,5	10,53	3,12	2,10	15,75
4,30	4,40	-659	11,05	2,59	2,11	15,75
5,14	4,61	-669,5	11,58	2,07	2,12	15,77
6,26	4,82	-679,5	12,08	1,59	2,14	15,81
7,38	5,01	-687	12,45	1,22	2,16	15,83

Una serie de cinco determinaciones de este complejo - según el procedimiento anteriormente comentado han proporcionado los resultados siguientes:

Serie nº	$\log K_{\text{In(Pi)}_3}^{\text{In,3Pi}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	15,77				
2	15,72				
3	15,78	15,77	0,036	0,016	$15,77 \pm 0,04$
4	15,82				
5	15,77				

con un intervalo de confianza del 95% ($t = 2,776$).

III.5.4.7.2.- Complejo 1:2 In(III)-Acido picolínico.

Para realizar la determinación de la constante de estabilidad del complejo In(Pi)_2 se han escogido como concentraciones molares iniciales las siguientes:

$$C_{\text{In}} = 10^{-4} \text{ M} ; C_{\text{Pi}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

con lo cual es posible aplicar a este caso todas las consideraciones que se hicieron en el apartado III.5.4.6.2. para el complejo In(Ox)_2 , es decir suponer que, en las condiciones de experimentación anteriormente mencionadas:

$$[\text{In(Pi)}'] \ll [\text{In(Pi)}_2'] \text{ y } [\text{In(Pi)}_3']$$

Midiendo el potencial de una disolución de estas características con el electrodo de gota colgante de amalgama de

indio, a distintos valores de pH, se han obtenido los resultados experimentales expuestos en la tabla XCVIII, donde se han calculado los valores de $\log \left(\frac{\gamma^-(\text{InPi}_2)'}{\gamma^-(\text{Pi}')^2} \right)$ mediante la expresión:

$$\log \left(\frac{\gamma^-(\text{InPi}_2)'}{\gamma^-(\text{Pi}')^2} \right) = \log \left(\frac{\frac{V_i}{V_t} - C_{\text{In}} - \gamma^-(\text{In}^{3+})' - \gamma^-(\text{InPi}_3)'}{\frac{V_i}{V_t} - (C_{\text{Pi}} - 2C_{\text{In}}) + 2\gamma^-(\text{In}^{3+})' - \gamma^-(\text{InPi}_3)'} \right)^2$$

TABLA XCVIII

Determinación potenciométrica, mediante el método de RINGBOM-HARJU, de la constante de estabilidad del complejo de estequiometría 1:2, In(III)-Acido picolínico.

(50 ml de solución donde $C_{\text{In}} = 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{Pi}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\mu = 0,1 \text{ M}$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$).

KOH (ml)	pH	E (mV)	pIn	$2 \log \alpha_{\text{Pi(H)}}$	$\log \left(\frac{\gamma^-(\text{InPi}_2)'}{\gamma^-(\text{Pi}')^2} \right)$	$\Sigma_{1:2}$
0,00	2,94	-528	4,50	4,52	2,71	11,73
0,60	3,10	-531	4,65	4,20	2,81	11,66
1,16	3,32	-536,5	4,93	3,77	2,92	11,62
1,50	3,54	-542,5	5,23	3,34	2,98	11,55
1,70	3,73	-549	5,55	2,97	3,01	11,53
1,90	4,03	-560,5	6,13	2,40	3,01	11,54
2,00	4,25	-569	6,55	1,99	3,00	11,54
2,08	4,49	-579,5	7,08	1,57	2,98	11,63
2,16	4,82	-593	7,75	1,06	2,96	11,77

En la figura 85 se han representado los puntos experimentales de coordenadas $\Sigma_{1:2}$ y pH, siendo:

$$\Sigma_{1:2} = pIn + 2 \log \alpha_{Pi(H)} + \log \left(\frac{[InPi_2]'}{[Pi']^2} \right)$$

correspondiendo la ordenada del mínimo de la curva obtenida al valor de $\log K_{In(Pi)_2}^{In,2Pi}$:

$$\log K_{In(Pi)_2}^{In,2Pi} = 11,54$$

Es posible que los puntos con valores de $\Sigma_{1:2}$ mayores que aparecen a los pH más altos sean debidos a un comienzo de la formación del complejo de estequiometría 1:3.

Se han realizado cinco determinaciones de la constante $K_{In(Pi)_2}^{In,2Pi}$, siguiendo el mismo procedimiento que el anteriormente expuesto, obteniéndose los siguientes resultados:

Serie nº	$\log K_{In(Pi)_2}^{In,2Pi}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	11,54				
2	11,58				
3	11,55	11,56	0,029	0,013	11,56 \pm 0,04
4	11,60				
5	11,53				

con un margen de confianza del 95% ($t = 2,776$).

III.5.4.7.3.- Complejo 1:1 In(III)-Acido picolínico.

Para determinar la constante de estabilidad del complejo InPi, se ha utilizado una relación inicial de concentra--

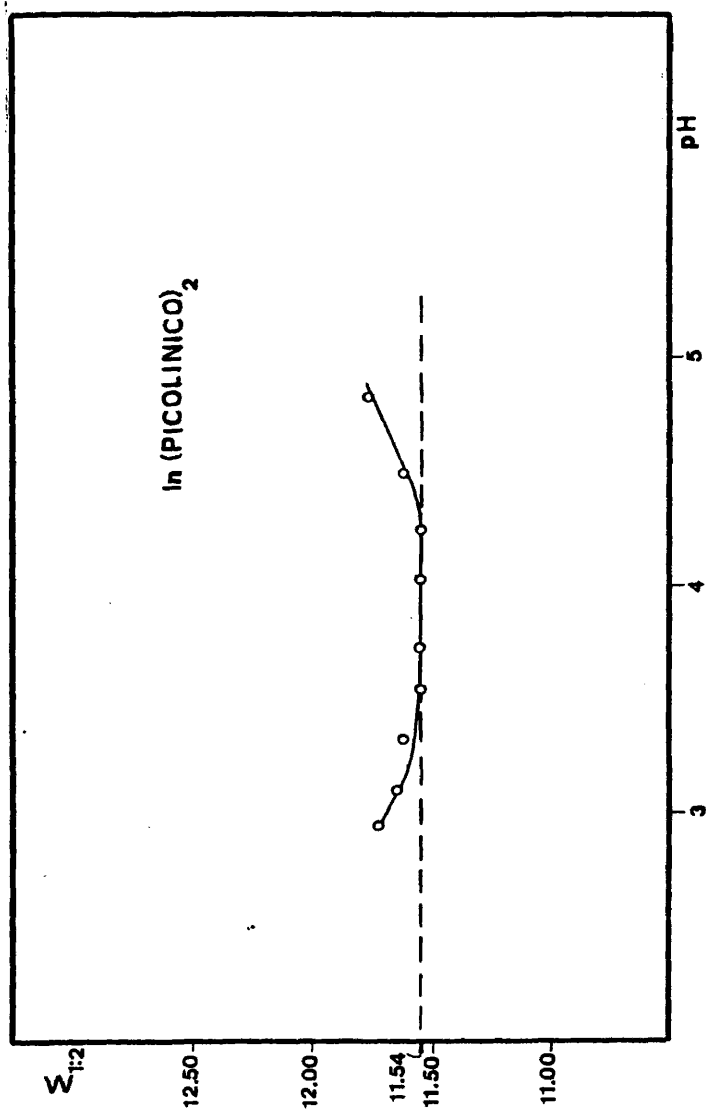


Fig. 85.- Determinación potenciométrica por el método de RINGBOM-HARJU de la constante de formación del complejo 1:2 $\text{In}(\text{III})$ -Acido Picolínico.

ciones molares de:

$$C_{In} = 10^{-4} M \quad ; \quad C_{Pi} = 2 \cdot 10^{-4} M$$

con la cual despreciaremos, en los balances de conservación --- del catión y del ligando, la concentración total del complejo $In(Pi)_3$. Por consiguiente, a partir de medidas de potencial y de pH, en una disolución de este tipo, se calcula, para cada medida experimental, el sumatorio:

$$\Sigma_{1:1} = pIn + \log \alpha_{Pi(H)} + \log \left(\frac{[InPi]'}{[Pi]'} \right)$$

donde:

$$\log \left(\frac{[InPi]'}{[Pi]'} \right) = \log \left(\frac{-\frac{V_i}{V_t} C_{In} - [In^{3+}]' - [InPi_2]'}{-\frac{V_i}{V_t} (C_{Pi} - C_{In}) + [In^{3+}]' - [InPi_2]'} \right)$$

Para el cálculo de $[InPi_2]'$ se ha empleado el valor medio de $K_{In,2Pi}^{In,2Pi}$ obtenido en el apartado III.5.4.7.2., $10^{11,56}$.

Los resultados experimentales conseguidos se exponen en la tabla IC.

En la figura 86 se han representado los valores de $\Sigma_{1:1}$ en función del pH, obteniéndose del análisis gráfico de esta curva un valor de $\log K_{InPi}^{In,Pi}$ de:

$$\log K_{InPi}^{In,Pi} = 5,78$$

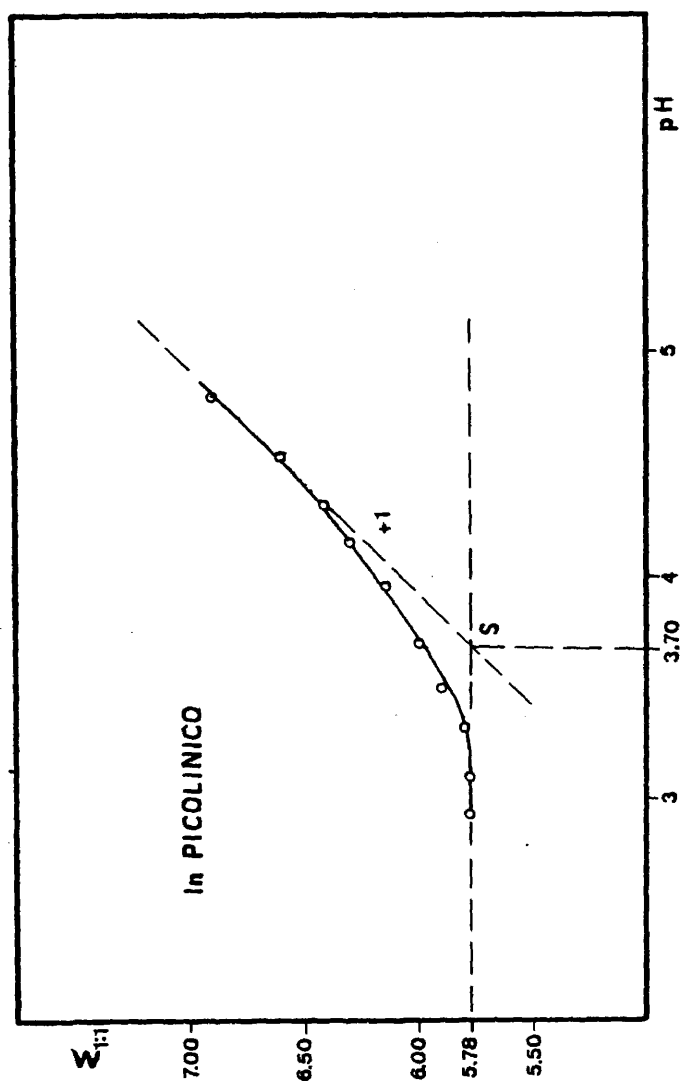


Fig. 86.- Determinación potenciométrica de la constante de formación del complejo de estequiometría 1:1 In(III)-Acido Picolínico, a partir de medidas de pIn y de pH.

TABLA IC

Determinación potenciométrica de la constante de formación del complejo 1:1, In(III)-Acido picolínico, a partir de medidas conjuntas y sucesivas de potencial y de pH.

(50 ml de solución donde $C_{In}=10^{-4}M$, $C_{pi}=2.10^{-4}M$, $\mu=0,1M$ con --- KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pIn	$\log \alpha_{pi(H)}$	$\log \left(\frac{\gamma_{(InPi)'}^-}{\gamma_{pi'}^-} \right)$	$\Sigma_{1:1}$
0,00	2,93	-522,5	4,23	2,27	-0,72	5,78
0,96	3,08	-524	4,30	2,12	-0,65	5,78
1,70	3,32	-526,5	4,43	1,89	-0,51	5,81
2,14	3,51	-529,5	4,58	1,70	-0,38	5,90
2,44	3,69	-533	4,75	1,52	-0,27	6,00
2,68	3,94	-538,5	5,03	1,28	-0,15	6,16
2,82	4,14	-543,5	5,28	1,10	-0,09	6,29
2,90	4,32	-548,5	5,53	0,93	-0,05	6,41
2,98	4,52	-555	5,85	0,76	-0,02	6,59
3,06	4,79	-565	6,35	0,55	-0,01	6,89

Como se aprecia en la figura 86, se ha obtenido una -rama ascendente, hacia valores mayores de pH, formada por puntos experimentales que se alinean en pendiente (+1), lo que parece indicar la existencia de un complejo ternario hidroxilado de fórmula $InPiOH$. Ahora bien, a diferencia de lo ocurrido en -distintas ocasiones con los complejantes empleados, en este caso no se observa experimentalmente ningún precipitado en el intervalo de pH estudiado; y además esta rama ha resultado repro-

ducible en cuantas ocasiones se ha repetido la anterior determinación. Por otra parte, se ha calculado, para los puntos de esa rama, la $\frac{K_{In,2Pi}}{K_{In(Pi)_2}}$ existente a partir de la constante ----- determinada previamente, observándose que en ningún caso llega a predominar el complejo de estequiometría 1:2 sobre el 1:1 (los cálculos se realizan muy fácilmente sustituyendo el valor de $\frac{K_{In,2Pi}}{K_{In(Pi)_2}}$ en la ecuación de conservación de la cantidad del catión metálico), por lo que no parece posible achacar dicha rama ascendente a la formación del complejo de estequiometría 1:2.

Por consiguiente, no hay ninguna razón a priori que nos obligue a no considerar la posible formación del complejo $InPiOH$, y entonces, tomando la abcisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (+1) con la paralela al eje de abcisas de ordenada 5,78, puede obtenerse el valor de $-\log K_{InPi,-H}^{InPi,OH}$:

$$\log K_{InPiOH}^{InPi,-H} = -3,70$$

En el caso del complejo $InPi$, que estamos estudiando, sí que tienen una gran importancia las correcciones introducidas en el término $\log \left(\frac{[InPi]'}{[Pi]'} \right)$ debidas a la existencia de complejo $In(Pi)_2$. Consideremos por ejemplo la medida experimental que nos da un valor de pH de 3,08 y un pIn de 4,30. Si calculamos, para estos valores, el $\log \left(\frac{[InPi]'}{[Pi]'} \right)$ sin tener en cuenta la corrección debida a la formación del complejo $In(Pi)_2$, es decir, mediante la expresión:

$$\log \left(\frac{[InPi]'}{[Pi]'} \right) = \log \left(\frac{V_i/V_t \cdot C_{In} - [In^{3+}]'}{V_i/V_t (C_{Pi} - C_{In}) + [In^{3+}]'} \right)$$

se obtiene un valor de este término de -0,49, con lo que $\Sigma_{1:1}$ sería igual a 5,93, o sea, 0,15 unidades mayor que el valor con--
seguido considerando la formación del complejo (InPi₂)'.

La causa fundamental de este hecho no es en realidad la gran importancia de la concentración total de complejo ----
In(Pi)₂, sino que en la zona de pH valedera para calcular la --
constante $K_{InPi}^{In,Pi}$, y con una disolución con las concentraciones
iniciales que nosotros hemos empleado, la concentración de ca--
tión In³⁺ libre en disolución es muy parecida a la concentra---
ción inicial total C_{In}, por lo que las correcciones matemáticas
aplicadas adquieren una gran importancia, y cualquier factor --
que influya en ellas influirá decisivamente en los valores de -
 $\Sigma_{1:1}$ obtenidos.

Una serie de cinco determinaciones de esta constante,
utilizando en todas ellas el procedimiento expuesto anteriormen--
te, ha dado los siguientes resultados:

Serie nº	$\log K_{InPi}^{In,Pi}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	5,78				
2	5,80				
3	5,90	5,81	0,056	0,025	5,81 \pm 0,07
4	5,75				
5	5,80				

con un margen de confianza del 95% (t = 2,776).

III.5.4.8.- Discusión de resultados.

A lo largo de todos los apartados de este capítulo se
han comentado en profundidad cada uno de los resultados obteni-

dos, así como las variaciones efectuadas sobre la teoría general, ideada por RINGBOM y HARJU, con el fin de poder aplicar este método potenciométrico al cálculo de las constantes de formación sucesivas del In(III) con cada uno de los ligandos estudiados. Es por ello, por lo que en este apartado, vamos a limitarnos a comparar los resultados obtenidos por nosotros con los encontrados en la bibliografía, especificando en cada caso las condiciones experimentales y la técnica de trabajo con que se obtuvieron cada una de las constantes. Estos datos están expuestos en la tabla C.

Como puede verse en dicha tabla C, a pesar de las pocas referencias bibliográficas existentes, y teniendo en cuenta las diferencias apreciables de las fuerzas iónicas de trabajo a las que se han calculado algunas de las constantes dadas en la bibliografía con las utilizadas por nosotros, la concordancia entre dichos valores es bastante satisfactoria. Conviene citar aquí que, evidentemente, las simplificaciones realizadas, sobre todo en el caso de los sistemas con ligandos capaces de dar complejos sucesivos InL , InL_2 y InL_3 , llevan consigo un error, pues en realidad, lo que existe en disolución, con las concentraciones molares a las que se ha trabajado sobre todo para calcular las constantes $K_{\text{InL}}^{\text{In,L}}$ y $K_{\text{InL}_2}^{\text{In,2L}}$, son mezclas de complejos de diferente estequiometría, lo que hace que el procedimiento empleado por nosotros sea una aproximación (bastante válida a juzgar por las amplias zonas de pH donde los distintos

$\sum_{1:x}$ permanecen constantes) para poder aplicar un método general a casos de complejos sucesivos con constantes de estabilidad muy parecidas.

TABLA C

Constantes de formación de complejos del tipo $\text{In(III)-Acidos carboxílicos}$.

(los valores que figuran en la parte superior de cada recuadro son los obtenidos en este trabajo por el método de RINGBOM-HARJU, con el electrodo de In(Hg) a $\mu=0,1\text{M}$ con KNO_3 y $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$).

$\log K$ L	In, L InL	InL, -H InLOH	In, 2L InL_2	InL_2, H InL_2H	In, 3L InL_3
AIDA	$10,14 \pm 0,06$ $9,54(270)$		$19,67 \pm 0,11$ $18,41(270)$		
Tartárico	$4,5 \pm 0,12$ $4,48 \pm 0,04$ (205)		$7,58 \pm 0,09$ -		
Aspártico	$9,56 \pm 0,10$ -		$16,7 \pm 0,13$ -	$4,75 \pm 0,10$ -	
Malónico	$5,97 \pm 0,06$ -		$10,13 \pm 0,05$ -		
Maleico	$5,05 \pm 0,05$ $5,0(271)$		- $7,1(271)$		
Oxálico	$6,02 \pm 0,05$ $5,30(268)$		$11,47 \pm 0,06$ $10,52(268)$		$14,53 \pm 0,07$ $14,7 \pm 0,1$ (205)
Picolínico	$5,81 \pm 0,07$ -	$-3,7 \pm 0,10$ -	$11,56 \pm 0,04$ -		$15,77 \pm 0,04$ -

- (205): $T = 20^{\circ}\text{C}$, $\mu=0,1$ (KClO_4), reparto entre dos fases.
- (268): $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\mu=1$ (NaClO_4), reparto entre dos fases.
- (270): $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\mu=0,3$ (KCl), potenciometría con electrodo de -
vidrio.
- (271): $T = 25^{\circ}\text{C}$, $\mu=0,2$ (NaClO_4), polarografía.

III.5.5.- Determinación de constantes de formación de complejos de ligando mixto In(III)-Acido iminodiacético (AIDA)-ligando secundario.

Para desarrollar este apartado se ha escogido al ácido iminodiacético (AIDA) como ligando principal de los complejos de ligando mixto que van a estudiarse, ya que, como se expuso en el apartado III.5.2., con este sistema se obtiene una respuesta reversible del electrodo de gotas de amalgama de indio al exceso de complejante, lo que posibilita su estudio por potenciometría directa con dicho electrodo, y porque es, de todos los complejantes estudiados en los apartados precedentes, el más adecuado para este tipo de estudios, ya que su capacidad quelatante, aunque pequeña, es suficiente como para asegurar una moderada estabilidad del complejo binario In(III)-AIDA, lo cual permite su utilización como sistema principal en presencia de un gran exceso de ligando secundario. De cualquier modo es necesario señalar que aunque no van a ser estudiados por nosotros en este apartado, no hay ninguna razón para descartar a los restantes sistemas complejantes que se han tratado a lo largo del capítulo como ligandos principales de posibles complejos de ligando mixto en condiciones de experimentación adecuadas.

Como ligandos secundarios para estos complejos, hemos escogido aquellos que por su pequeña capacidad de complejación con el catión In(III), no presentan problemas de desplazamiento de la reacción de complejación principal In(III)-AIDA, aunque se trabaje con un exceso considerable de dicho ligando secundario, condición ésta indispensable para aplicar el método desarrollado en la parte teórica de la presente memoria.

En efecto, se ha intentado estudiar por el método de RINGBOM-HARJU la formación de los complejos de ligando mixto -- del tipo $\text{In(III)-AIDA-Acido malónico}$ y $\text{In(III)-AIDA-Acido tartárico}$, donde $[\text{In}^{3+}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{AIDA}] = 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{Malónico}]$ y $[\text{Tartárico}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, obteniéndose en ambos casos unos resultados que no pueden utilizarse gráficamente en la determinación de constantes de formación de dichos complejos, debido a -- que al trabajar con un exceso de estos ácidos empleados como ligandos secundarios, se favorecen los complejos $\text{In(III)-(Acido malónico)}_x$ o $\text{In(III)-(Acido tartárico)}_x$, siendo $x > 1$, los cua--les tienen constantes condicionales de estabilidad, a los valo--res de pH en que se trabaja, muy superiores a la del complejo -- principal In(III)-AIDA , no dándose, por consiguiente, las condi--ciones de experimentación adecuadas para la formación y el estu--dio de los complejos mixtos que pretendíamos tratar. Como ya -- dijimos antes, esto no significa en absoluto que no existan com--plejos de ligando mixto de ese tipo, sino que en las condicio--nes experimentales empleadas por nosotros, que son las necesa--rias para aplicar con precisión el método de RINGBOM-HARJU a es--te tipo de sistemas, no pueden ser estudiados.

Se han escogido por tanto, como ligandos secundarios el acetato (AcO^-) y el ácido maleico (Male).

Las condiciones de experimentación y los electrodos -- utilizados para realizar las medidas serán los mismos que los -- empleados para los complejos binarios estudiados hasta ahora, -- es decir, se utilizará un electrodo de gota colgante de amalga--ma de indio como electrodo indicador de la actividad del ion in--dio libre en disolución, y la temperatura y la fuerza iónica es--tarán fijadas a $25 \pm 1^\circ \text{C}$ y $0,1 \text{ M}$ (KNO_3) respectivamente.

Como van a estudiarse complejos del tipo In(III)-AIDA-A_p, siendo A el ligando secundario empleado en cada caso, será necesario operar con soluciones en las que la relación molar de las concentraciones del catión metálico, In(III), y del ligando principal, AIDA, sea:

$$\frac{C_{\text{In(III)}}}{C_{\text{AIDA}}} = \frac{0,5}{1}$$

III.5.5.1.- Complejos In(III)-Acido iminodiacético (AIDA)-acetato.

Hemos utilizado las siguientes constantes sucesivas - de formación de los complejos In(III)-Acetato (272):

$$K_1 = 10^{3,50}; K_2 = 10^{2,45}; K_3 = 10^{1,95}; K_4 = 10^{1,18}$$

calculándose los valores de $\alpha_{\text{In(OH,AcO)}}$ a partir de la expresión:

$$\alpha_{\text{In(OH,AcO)}} = 1 + 10^{-7,0} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{3,50} [\text{AcO}^-] + 10^{5,95} [\text{AcO}^-]^2 + 10^{7,90} [\text{AcO}^-]^3 + 10^{9,08} [\text{AcO}^-]^4$$

A 25°C y $\mu = 0,1\text{M}$ el cologaritmo de la constante de disociación del ácido acético es (153):

$$4,65$$

y por lo tanto, calcularemos la concentración de ion acetato li

bre a cada valor del pH a partir de la ecuación:

$$C_{\text{AcO}} \cdot \frac{V_i}{V_t} = [\text{AcO}^-] (1 + 10^{4,65} [\text{H}^+])$$

donde C_{AcO} es la concentración inicial total de ligando secundario ($[\text{AcO}^-] + [\text{AcOH}]$), y V_i y V_t son los volúmenes inicial y final después de cada adición de reactivo neutralizante.

Las concentraciones molares utilizadas de las diferentes especies en solución han sido:

$$C_{\text{In(III)}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}; C_{\text{AIDA}} = 10^{-3} \text{ M}; C_{(\text{AcO}^- + \text{AcOH})} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

con las cuales nos aseguramos la formación de un complejo binario principal In(III)-AIDA de estequiometría 1:1, disponiéndose de un exceso suficiente de ligando secundario, como para que pueda formarse el complejo de ligando mixto.

Valorando una solución de este tipo con HNO_3 y midiendo su potencial con un electrodo de gota colgante de amalgama de indio, a los diferentes valores de pH resultantes, se obtienen los resultados experimentales expuestos en la tabla CI.

En la figura 87 están representados los puntos experimentales de coordenadas pAcO y ξ_m , siendo:

$$\xi_m = \text{pIn} + \log \alpha_{\text{AIDA(H)}} + \log \left(\frac{[\text{InAIDA}]'}{[\text{AIDA}']} \right)$$

El término $\log ([\text{InAIDA}]' / [\text{AIDA}'])$ ha sido calculado a partir de la expresión:

TABLA CI

Determinación de la constante de formación del complejo de ligando mixto In(III)-AIDA (ácido iminodiacético)-AcO⁻ (acetato), por medidas de potencial y de pH.

(50 ml de solución donde $C_{In} = 5 \cdot 10^{-4} M$, $C_{AIDA} = 10^{-3} M$, $C_{(AcO^- + AcOH)} = 2 \cdot 10^{-2} M$, $\mu = 0,1 M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

HNO ₃ (ml)	pH	E(mV)	pIn	$\log \alpha_{I(H)}$	$\log \left(\frac{[InI]^-}{[I]^-} \right)$	Σ_M	pAcO
0,00	5,27	-596,5	7,93	4,06	-0,01	11,98	1,79
0,70	5,11	-592	7,70	4,22	-0,02	11,90	1,83
1,74	4,90	-586	7,40	4,43	-0,02	11,81	1,91
2,96	4,69	-579,5	7,08	4,64	-0,03	11,69	2,01
4,18	4,49	-573	6,75	4,85	-0,04	11,56	2,12
5,32	4,30	-566	6,40	5,04	-0,05	11,39	2,25
6,38	4,08	-558,5	6,03	5,26	-0,06	11,23	2,42
7,14	3,89	-551,5	5,68	5,46	-0,07	11,07	2,59
7,82	3,68	-544	5,30	5,68	-0,09	10,89	2,78
8,28	3,50	-538	5,00	5,88	-0,12	10,76	2,95
8,74	3,29	-531	4,65	6,12	-0,17	10,60	3,15
9,30	3,07	-524,5	4,33	6,38	-0,25	10,46	3,36
9,84	2,88	-519,5	4,08	6,63	-0,36	10,35	3,55
10,62	2,70	-516	3,90	6,88	-0,47	10,31	3,74

I = AIDA

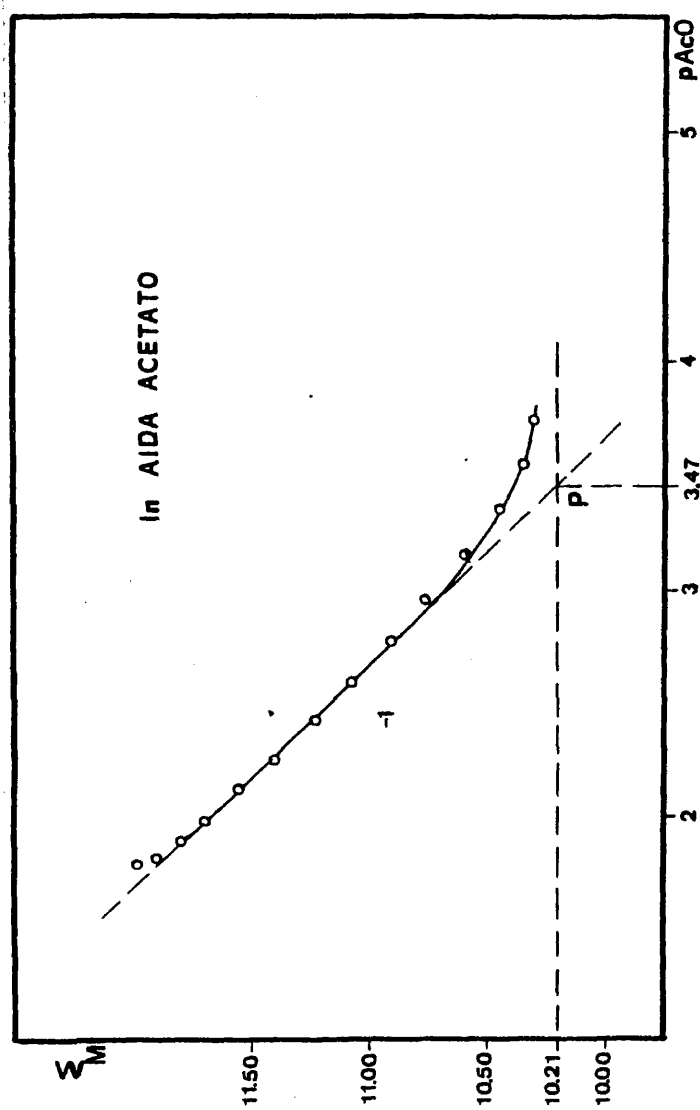


Fig.87.- Determinación de constantes de estabilidad de complejos de ligando mixto In(III)-AIDA-Acetato, mediante medidas de pIn y de pH.

$$\log\left(\frac{\mathcal{L}^-(\text{InAIDA})'}{\mathcal{L}^-\text{AIDA}'}\right) = \log\left(\frac{-\frac{V_i}{V_t} C_{\text{In}} - \mathcal{L}^-(\text{In}^{3+})'}{-\frac{V_i}{V_t} (C_{\text{AIDA}} - C_{\text{In}}) + \mathcal{L}^-(\text{In}^{3+})'}\right)$$

donde $\mathcal{L}^-(\text{In}^{3+})' = \mathcal{L}^-\text{In}^{3+} \cdot \alpha_{\text{In}(\text{OH}, \text{AcO})}$.

Como se deduce del análisis de la curva experimental, se pone de manifiesto la existencia de un complejo $\text{In(III)-AIDA-AcO}^-$ de estequiometría 1:1:1, ya que se obtiene una parte de dicha curva que se confunde con una recta de pendiente (-1). La abcisa del punto de intersección de esta recta con la paralela al eje de abcisas, que tiene por ordenada el valor del $\log K_{\text{In,AIDA}}^{\text{In,AIDA}}$ obtenido en el apartado III.5.4.1.1., es decir 10,21, proporciona el valor del logaritmo de la constante aparente de formación del complejo mixto estudiado:

$$\log K_{\text{InAIDAAcO}}^{\text{InAIDA,AcO}} = 3,47$$

Como puede observarse, se ha escogido como valor de $\log K_{\text{In,AIDA}}^{\text{In,AIDA}}$ el obtenido sin aplicar la corrección matemática de dicha constante, a partir de la constante de estabilidad del complejo In(AIDA)_2 , desarrollada en el apartado III.5.4.1.3., ya que si se hubiera tomado el valor de $\log K_{\text{In,AIDA}}^{\text{In,AIDA}}$ corregido, esto es, 10,14, debería de haberse calculado el término $\log \left(\frac{\mathcal{L}^-(\text{InAIDA})'}{\mathcal{L}^-\text{AIDA}'} \right)$ según la ecuación:

$$\log\left(\frac{\mathcal{L}^-(\text{InAIDA})'}{\mathcal{L}^-\text{AIDA}'}\right) = \log\left(\frac{C_{\text{In}} - \frac{V_i}{V_t} \mathcal{L}^-(\text{In}^{3+})' - \mathcal{L}^-(\text{InAIDA}_2)'}{(C_{\text{AIDA}} - C_{\text{In}}) - \frac{V_i}{V_t} \mathcal{L}^-(\text{In}^{3+})' - \mathcal{L}^-(\text{InAIDA}_2)'}\right)$$

Esto es precisamente lo que hemos hecho en la tabla CII, en la cual están recogidos, además de los distintos valores que adopta el término $\log \left(\frac{[\text{InAIDA}]'}{[\text{AIDA}']_0} \right)$ calculado según la expresión anteriormente expuesta para cada medida experimental, los valores del cologaritmo de la concentración de complejo $(\text{InAIDA}_2)'$ en cada punto de la determinación. Estos valores han sido calculados aplicando las ecuaciones (130) y (131) expuestas en el mencionado apartado III.5.4.1.3. Para calcular $[\text{AIDA}']_0$ mediante la ecuación (131) se ha utilizado un valor de $\log K_{\text{In(AIDA)}_2}^{\text{In,2AIDA}} = 19,67$, y se ha supuesto, además, que en las condiciones de experimentación utilizadas, no existen reacciones colaterales del complejo In(AIDA)_2 con los iones acetato, con el fin de poder tomar $\alpha_{\text{In(AIDA)}_2(\text{H,OH,AcO})} = 1$.

En la figura 88 están representados los puntos de coordenadas Σ_M^* y pAcO , donde $\Sigma_M^* = \text{pIn} + \log \alpha_{\text{AIDA}(\text{H})} + \log \left(\frac{[\text{InAIDA}]'}{[\text{AIDA}']_0} \right)^*$.

La abscisa del punto de intersección de la recta de pendiente (-1), definida por los puntos experimentales obtenidos de esta manera, con la paralela al eje de abscisas cuya ordenada es el valor corregido de $\log K_{\text{InAIDA}}^{\text{In,AIDA}}$, obtenido en el apartado III.5.4.1.3., es decir 10,14, proporciona el valor de $\log K_{\text{InAIDAAcO}}^{\text{InAIDA,AcO}}$:

$$\log K_{\text{InAIDAAcO}}^{\text{InAIDA,AcO}} = 3,48$$

Como puede apreciarse, la constante de formación del complejo de ligando mixto $\text{In(III)-AIDA-Acetato}$ obtenida por ambos métodos de cálculo es idéntica, lo que hace pensar en la validez de los razonamientos empleados.

TABLA CII

Determinación potenciométrica de la constante de formación del complejo de ligando mixto $\text{In(III)-AIDA-AcO}^-$, introduciendo en la corrección matemática la concentración total del complejo In(AIDA)_2 formado, a partir de los datos experimentales expuestos en la tabla CI.

$p\text{In}$	$\log \alpha_{\text{AIDA(H)}}$	$\log \left(\frac{[\text{InAIDA}]'}{[\text{AIDA}']} \right)^*$	Σ_m	$p(\text{InAIDA}_2)'$
7,93	4,06	-0,03	11,96	3,58
7,70	4,22	-0,04	11,88	3,62
7,40	4,43	-0,04	11,79	3,67
7,08	4,64	-0,05	11,67	3,73
6,75	4,85	-0,06	11,54	3,78
6,40	5,04	-0,07	11,37	3,80
6,03	5,26	-0,08	11,21	3,85
5,68	5,46	-0,10	11,04	3,87
5,30	5,68	-0,13	10,85	3,90
5,00	5,88	-0,16	10,72	3,95
4,65	6,12	-0,23	10,54	4,00
4,33	6,38	-0,32	10,39	4,10
4,08	6,63	-0,42	10,29	4,22
3,90	6,88	-0,52	10,26	4,47

En ambas figuras puede observarse asimismo cómo existen unos puntos experimentales, en la zona de valores de $p\text{AcO}^-$ más pequeños, que tienen un valor de Σ_m superior al de los pun

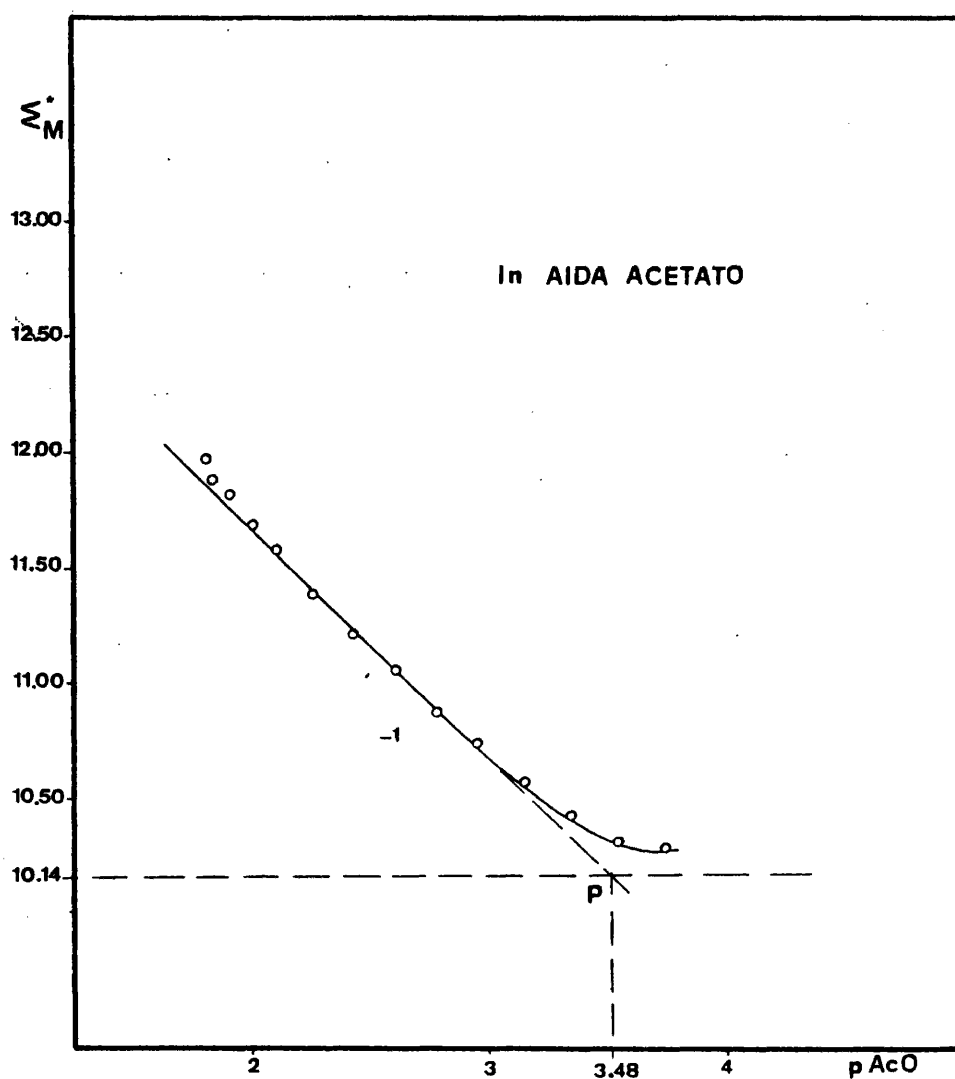


Fig.88.-Determinación de constantes de formación de complejos de ligando mixto In(III)-AIDA-Acetato, a partir de medidas de potencial y de pH

tos que definen la recta de pendiente (-1). Este hecho puede deberse muy bien a la existencia, en esa zona de altas concentraciones de acetato libre, de complejos de ligando mixto del tipo $\text{In(III)-AIDA-(Acetato)}_2$. Debido a la poca precisión con que se puede estudiar ese intervalo de puntos experimentales en las condiciones empleadas por nosotros, ya que los puntos están muy próximos entre sí y, para no influir en la fuerza iónica con que se determina la constante, no es conveniente aumentar mucho $C(\text{AcO}^- + \text{AcOH})$, no consideraremos en este tipo de trabajo la posible formación de dicho complejo.

A la vista de los resultados obtenidos se ha realizado una serie de cinco determinaciones de $\log K_{\text{InAIDA,AcO}}^{\text{InAIDA,AcO}}$ utilizando el método de cálculo más sencillo, es decir aquél en el que las correcciones matemáticas vienen dadas por el término:

$$\log \left(\frac{\angle^-(\text{InAIDA})'}{\angle^-\text{AIDA}'} \right) = \log \left(\frac{C_{\text{In}} \frac{V_i}{V_t} - \angle^-(\text{In}^{3+})'}{(C_{\text{AIDA}} - C_{\text{In}}) \frac{V_i}{V_t} + \angle^-(\text{In}^{3+})'}} \right)$$

y el valor de $\log K_{\text{InAIDA}}^{\text{In,AIDA}}$ es 10,21. Los resultados han sido los siguientes:

Serie nº	$\log K_{\text{InAIDA,AcO}}^{\text{InAIDA,AcO}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot S_m$
1	3,47				
2	3,40				
3	3,48	3,45	0,032	0,014	$3,45 \pm 0,04$
4	3,45				
5	3,47				

con un margen de confianza del 95% ($t = 2,776$).

Como ya detallamos en el capítulo de los complejos de ligando mixto de mercurio (apartado III.2.4.1.), debido a que - para calcular el logaritmo de la constante de formación del complejo de ligando mixto hemos tenido que basarnos en el valor de $\log K_{\text{InAIDA}}^{\text{In,AIDA}}$ y éste viene afectado por una imprecisión que, cómo se calculó en el apartado III.5.4.1.1., es de $\pm 0,06$, el resultado obtenido para $\log K_{\text{InAIDAAcO}}^{\text{InAIDA,AcO}}$ de $3,45 \pm 0,04$ es sóloamente válido siempre y cuando consideremos el valor adoptado de $\log K_{\text{InAIDA}}^{\text{In,AIDA}}$ (10,21) como un valor fijo y sin error. Si se considera, por lo tanto la imprecisión del complejo binario, será necesario calcular la precisión mínima de la determinación (o - el máximo error) de un modo totalmente idéntico a como se detalló en el apartado III.2.4.1. para el complejo HgAEDTNH_3 . Un análisis de este tipo nos lleva a un resultado de:

$$\log K_{\text{InAIDAAcO}}^{\text{InAIDA,AcO}} = 3,45 \pm 0,10$$

Por último vamos a aplicar a este complejo el método matemático de determinación de constantes de complejos de ligando mixto. Se utilizará para ello, como es lógico, la determinación, cuyos resultados experimentales son los que se encuentran recogidos en la tabla CI, a partir de los cuales es posible calcular, para cada valor de pAcO , el valor de $K_{\text{InAIDAAcO}}^{\text{InAIDA,AcO}}$ ya que:

$$K_{\text{InAIDAAcO}}^{\text{InAIDA,AcO}} = \frac{\alpha_{\text{InAIDA}(\text{H,OH,AcO})} - 1}{[\text{AcO}^-]}$$

ya que se ha considerado que no existen complejos ácidos y básicos del tipo InAIDAH_i y $\text{InAIDA}(\text{OH})_j$, y además:

$$\log \alpha_{\text{InAIDA}(\text{H}, \text{OH}, \text{AcO})} = \text{pIn} + \log \alpha_{\text{AIDA}(\text{H})} + \log \left(\frac{[\text{InAIDA}]'}{[\text{AIDA}]} \right) - \log K_{\text{InAIDA}}^{\text{InAIDA}, \text{AcO}}$$

Como ya se señaló, el valor de la constante buscada - se obtiene cuando, en un rango de pAcO suficientemente extendido, se observa una serie de valores constantes de $K_{\text{InAIDA}, \text{AcO}}^{\text{InAIDA}, \text{AcO}}$.

En la tabla CIII se exponen los valores de $\log K_{\text{InAIDA}, \text{AcO}}^{\text{InAIDA}, \text{AcO}}$ obtenidos de esta manera en un cierto intervalo de pAcO.

TABLA CIII

Determinación por cálculo matemático de la constante de formación del complejo de ligando mixto $\text{In(III)-AIDA-AcQ}^-$, a partir de los datos experimentales recogidos en la tabla CI, obtenidos potenciométricamente.

pH	pAcO	$\log K_{\text{InAIDA}, \text{AcO}}^{\text{InAIDA}, \text{AcO}}$
3,68	2,78	3,36
3,89	2,59	3,39
4,08	2,42	3,40
4,30	2,25	3,40
4,49	2,12	3,45
4,69	2,01	3,47

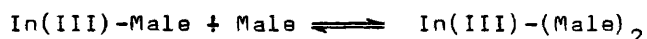
El valor medio de $\log K_{\text{InAIDA}, \text{AcO}}^{\text{InAIDA}, \text{AcO}}$ obtenido en el intervalo estudiado es de 3,41, el cual, como vemos, coincide, dentro de la precisión con que puede llevarse a cabo la determi-

nación de dicha constante, con el conseguido mediante el método gráfico. La ecuación de la curva calculada según los valores obtenidos anteriormente es:

$$\Sigma_M = 10,21 + \log \left(\frac{1}{1 + 10^{3,45} [\text{AcO}^-]} \right) = f(p\text{AcO})$$

III.5.5.2.- Complejos In(III)-Acido iminodiacético (AIDA)-Acido maleico.

Como ya se indicó en el apartado III.5.4.5.1., debido al pequeño aumento de estabilidad cuando se pasa del complejo In(III)-Maleico al complejo In(III)-(Maleico)₂, según la reacción:



no fue posible calcular la constante $K_{\text{In(Male)}_2}^{\text{In,2Male}}$. Ahora bien, en el presente apartado, y con objeto de tener en cuenta, a la hora de la formación del posible complejo de ligando mixto, todas las reacciones colaterales conocidas del catión indio (III) en las condiciones experimentales que van a emplearse, hemos decidido tener en cuenta no solamente el complejo 1:1 In(III)-Maleico, cuya constante de formación calculamos en el apartado III.5.4.5.1., sino asimismo el de estequiometría 1:2, cuya constante global (β_2) se ha tomado de la bibliografía (271). Téngase en cuenta que dicha constante global se ha extraído de un trabajo en el que el valor de la constante K_1 del complejo In(III)-Maleico coincide exactamente con el valor obtenido por nosotros en dicho apartado.

Por lo tanto, se han utilizado unas constantes de for

mación de los sucesivos complejos que forma el Indio (III) con el ácido maleico, cuyos logaritmos son:

$$\log K_{\text{InMale}}^{\text{In,Male}} = 5,05 \quad ; \quad \log K_{\text{In(Male)}_2}^{\text{In,2Male}} = 7,1$$

y por consiguiente el coeficiente α de reacciones colaterales se calculará, para distintos valores de pH, según la ecuación:

$$\alpha_{\text{In(OH,Male)}} = 1 + 10^{-7,0} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{5,05} [\text{Male}] + 10^{7,1} [\text{Male}]^2$$

La concentración de ácido maleico libre, $[\text{Male}]$, a cada valor del pH, se calcula mediante la expresión:

$$C_{\text{Male}} \cdot \frac{V_i}{V_t} = [\text{Male}] (1 + 10^{5,79} [\text{H}^+] + 10^{7,71} [\text{H}^+]^2)$$

donde se han utilizado los valores de los cologaritmos de las constantes de disociación sucesivas, a 25°C y $\mu = 0,1\text{M}$, reseñados en el apartado III.5.4.5., y donde:

$$C_{\text{Male}} = [\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}] + [\text{CO}_2\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2^-] + [\text{CO}_2^--\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2^-]$$

Las concentraciones molares utilizadas de las diferentes especies en disolución han sido:

$$C_{\text{In}} = 10^{-4}\text{M}; \quad C_{\text{AIDA}} = 2 \cdot 10^{-4}\text{M}; \quad C_{\text{Male}} = 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$$

donde como puede apreciarse existe un gran exceso de ligando secundario frente al ligando principal, ya que debido a la baja estabilidad de los complejos In(III)-Male y In(III)-(Male)₂, no hay posibilidad de que desplacen la reacción principal de com-

plejación con el AIDA, y por tanto no perturba la formación del posible complejo de ligando mixto.

Neutralizando una disolución de este tipo, y midiendo el potencial con el electrodo de amalgama de indio, a diferentes valores de pH, se han obtenido los resultados experimentales expuestos en la tabla CIV.

Los puntos experimentales de coordenadas Σ_m y pMale se hallan representados en la figura 89, siendo:

$$\Sigma_m = pIn + \log \alpha_{AIDA(H)} + \log \left(\frac{[InAIDA]'}{[AIDA]'} \right)$$

donde:

$$\log \left(\frac{[InAIDA]'}{[AIDA]'} \right) = \log \left(\frac{C_{In} \cdot \frac{V_i}{V_t} - [In^{3+}]'}{(C_{AIDA} - C_{In}) \cdot \frac{V_i}{V_t} + [In^{3+}]'} \right)$$

y

$$[In^{3+}]' = [In^{3+}] \cdot \alpha_{In(OH, Male)}$$

Como puede deducirse de dicha representación se pone de manifiesto la existencia de un complejo de ligando mixto de estequiometría 1:1:1. La abcisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (-1) con la paralela al eje de abcisas cuya ordenada es el valor de $\log K_{InAIDA}^{In, AIDA}$ (10,21), proporciona el valor del logaritmo de la constante aparente de estabilidad del complejo de ligando mixto In(III)-AIDA-Maleico:

$$\log K_{InAIDAMale}^{InAIDA, Male} = 4,30$$

TABLA CIV

Determinación potenciométrica de la constante de estabilidad del complejo de ligando mixto In(III)-AIDA (ácido imino diacético)-Acido Maleico, mediante el método de RINGBOM-HARJU. (50 ml de solución donde $C_{In}=10^{-4}M$, $C_{AIDA}=2.10^{-4}M$, $C_{Male}=2.10^{-2}M$, $\mu=0,1M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^{\circ}C$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pIn	$\log \alpha_{I(H)}$	$\log \left(\frac{[InI]'}{[I]'} \right)$	Σ_M	pMale
1,94	2,82	-530	4,60	6,71	-0,93	10,38	4,74
2,92	3,03	-533,5	4,78	6,43	-0,88	10,33	4,52
3,42	3,19	-537	4,95	6,24	-0,79	10,40	4,35
3,90	3,40	-541,5	5,18	5,99	-0,67	10,50	4,14
4,26	3,62	-547	5,45	5,75	-0,58	10,62	3,91
4,52	3,83	-552,5	5,73	5,52	-0,45	10,80	3,71
4,72	4,00	-557,5	5,98	5,35	-0,37	10,96	3,54
4,92	4,20	-564	6,30	5,14	-0,27	11,17	3,34
5,18	4,40	-570,5	6,63	4,94	-0,20	11,37	3,15
5,48	4,58	-577	6,95	4,75	-0,14	11,56	2,98
5,90	4,80	-584,5	7,33	4,53	-0,10	11,76	2,78
6,54	5,01	-592,5	7,73	4,32	-0,07	11,98	2,60
7,26	5,21	-600	8,10	4,12	-0,05	12,17	2,44
8,26	5,40	-607,5	8,48	3,93	-0,03	12,38	2,30
9,48	5,61	-615,5	8,88	3,72	-0,02	12,58	2,17

I = AIDA

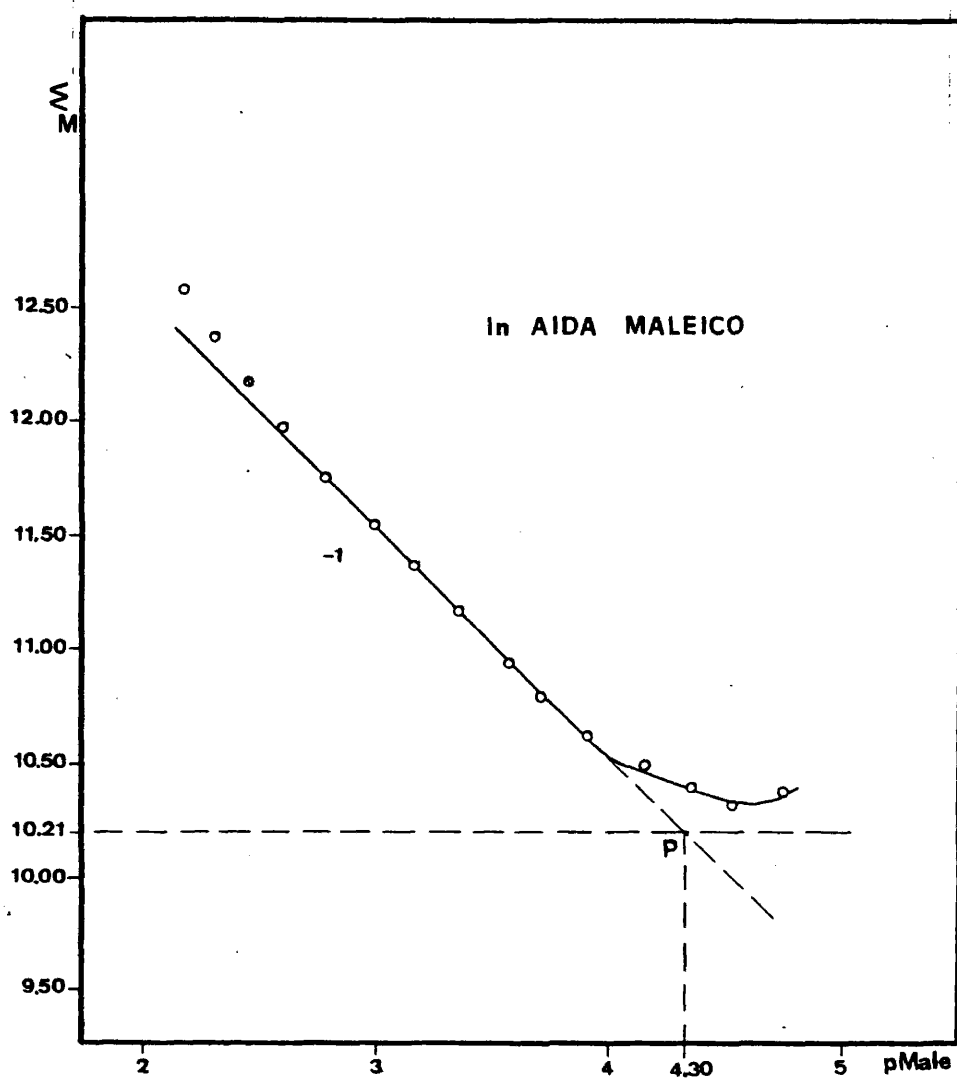


Fig.89.-Determinación de constantes de formación de complejos de ligando mixto In(III)-AIDA-Acido Maléico mediante medidas de pIn y de pH .

En la tabla CV se encuentran los resultados obtenidos, cuando se realizan medidas consecutivas y sucesivas de potencial y de pH en una disolución que contiene:

$$C_{In} = 5 \cdot 10^{-4} M ; C_{AIDA} = 10^{-3} M ; C_{Male} = 2 \cdot 10^{-2} M$$

pero en esta ocasión calculando el término $\log(\frac{[InAIDA]'}{[AIDA]'})$ teniendo en cuenta la corrección matemática debida a la formación de alguna cantidad de complejo $In(AIDA)_2$, en nuestras condiciones de experimentación, es decir a partir de la expresión:

$$\log\left(\frac{[InAIDA]'}{[AIDA]'}\right) = \log\left(\frac{C_{In} - \frac{V_i}{V_t} - [In^{3+}]' - [InAIDA_2]'}{(C_{AIDA} - C_{In}) - \frac{V_i}{V_t} + [In^{3+}]' + [InAIDA_2]'}\right)$$

y tomando como valor de $\log K_{In,AIDA}^{In,AIDA}$ el valor corregido obtenido en el apartado III.5.4.1.3., esto es 10,14. Además es posible calcular, para cada punto experimental, el tanto por ciento de catión metálico que se halla como complejo $(InAIDA_2)'$, a partir de las ecuaciones (130) y (131), utilizando los mismos datos y los mismos supuestos que se emplearon en el apartado III.5.5.1. para el caso del complejo $In(III)$ -AIDA-Acetato.

En la figura 90 se representan los puntos experimentales de coordenadas Σ_M^* y $pMale$, siendo:

$$\Sigma_M^* = pIn + \log \alpha_{AIDA(H)} + \log \left(\frac{[InAIDA]'}{[AIDA]'} \right)$$

La abcisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (-1) con la paralela al eje de abcisas -

TABLA CV

Determinación potenciométrica de la constante de formación del complejo de ligando mixto In(III)-AIDA-Acido maleico, introduciendo en la corrección matemática la concentración total del complejo In(AIDA)_2 formado.

(50 ml de solución donde $C_{\text{In}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{AIDA}} = 10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{Male}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\mu = 0,1 \text{ M}$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pIn	$\log \alpha_{\text{I(H)}}$	$\log \left(\frac{[\text{InI}']}{[\text{I}']} \right)$	Σ_M	pMale
4,52	2,70	-519,5	4,08	6,88	-0,45	10,51	4,89
6,46	2,91	-523	4,25	6,59	-0,47	10,37	4,67
7,40	3,10	-527,5	4,48	6,34	-0,41	10,41	4,48
8,02	3,28	-532	4,70	6,13	-0,38	10,45	4,29
8,54	3,49	-537,5	4,98	5,89	-0,34	10,53	4,08
8,96	3,73	-544	5,30	5,63	-0,29	10,64	3,84
9,28	3,95	-551	5,65	5,40	-0,23	10,82	3,62
9,50	4,11	-556	5,90	5,23	-0,18	10,95	3,47
9,78	4,31	-563	6,25	5,03	-0,13	11,15	3,27
10,12	4,52	-570	6,60	4,81	-0,10	11,31	3,07
10,48	4,70	-576,5	6,93	4,63	-0,07	11,49	2,91
10,98	4,89	-583,5	7,28	4,44	-0,05	11,67	2,74
11,72	5,10	-592	7,70	4,23	-0,03	11,90	2,56
12,68	5,30	-600	8,10	4,03	-0,02	12,11	2,41
14,00	5,51	-609,5	8,58	3,82	-0,01	12,39	2,27

I = AIDA

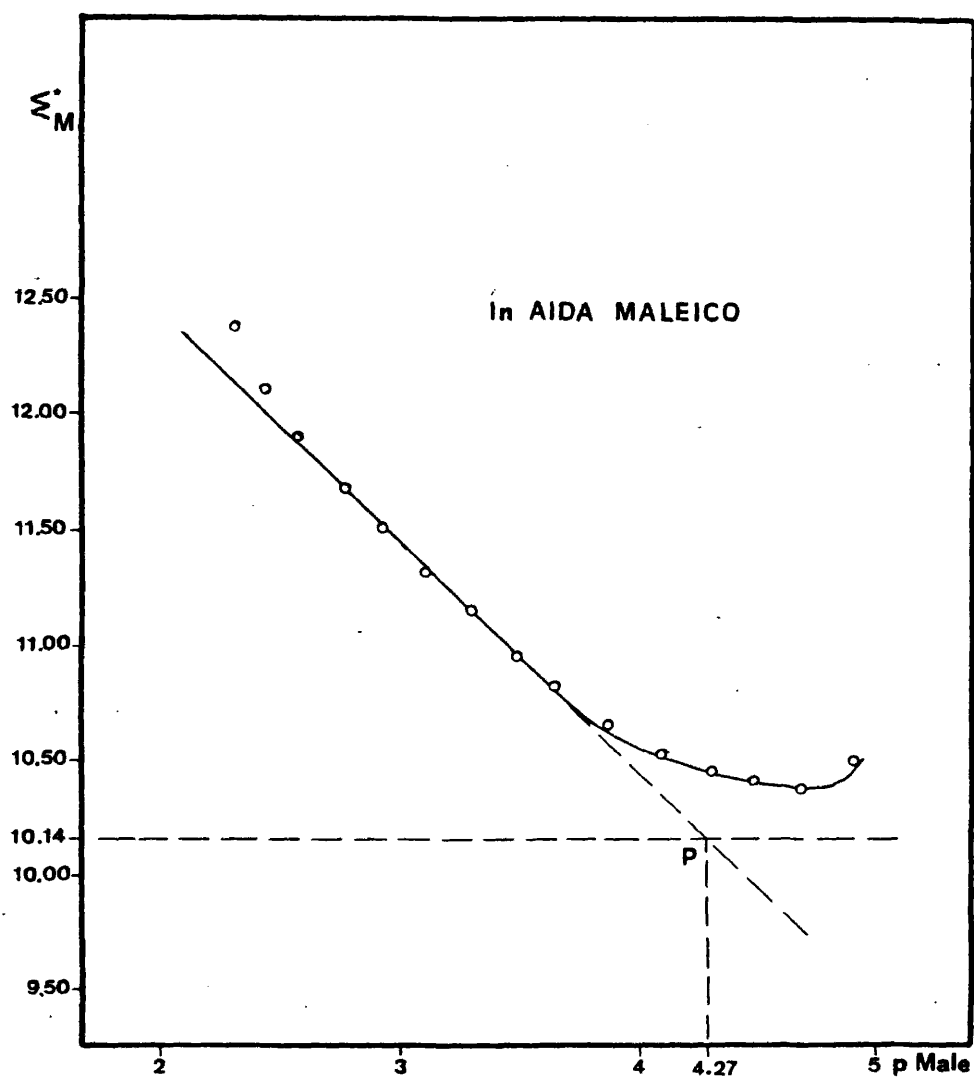


Fig. 90.—Determinación de constantes de formación de complejos de ligando mixto In(III)-AIDA-Acido Maléico, a partir de medidas de potencial y de pH

cuya ordenada es el valor de $\log K_{\text{InAIDA}}^{\text{In,AIDA}}$, obtenido en el apartado III.5.4.1.3., esto es, 10,14, será el valor de $\log K_{\text{InAIDAMale}}^{\text{InAIDA,Male}}$:

$$\log K_{\text{InAIDAMale}}^{\text{InAIDA,Male}} = 4,27$$

el cual, como puede apreciarse, coincide sensiblemente con el obtenido en la figura 89, utilizando los datos sin corregir.

Como ya se hizo en el caso de los complejos $\text{In(III)-AIDA-Acetato}$, no se considerará la posible existencia de complejos de estequiometría 1:1:2, ya que, además se ha comprobado experimentalmente que a los valores de pH a los que habría que trabajar para obtener grandes concentraciones de maléico libre, las medidas de potencial no pueden efectuarse con precisión debido a que la aguja del milivoltímetro oscila, lo que puede ser muy bien producido por un comienzo de precipitación del hidróxido de indio, más estable a valores altos de pH que el complejo de ligando mixto formado. En definitiva la consideración de valores experimentales efectuados a pH más altos que los recogidos en las tablas CIV y CV, podría inducir a errores si los asignamos a la existencia de especies del tipo $\text{In(III)-AIDA-(Acido maléico)}_2$.

Se ha realizado a continuación una serie de cinco determinaciones de $\log K_{\text{InAIDAMale}}^{\text{InAIDA,Male}}$, utilizando para el cálculo del término $\log \left(\frac{[\text{InAIDA}']}{[\text{AIDA}']} \right)$ la ecuación:

$$\log \left(\frac{[\text{InAIDA}']}{[\text{AIDA}']} \right) = \log \left(\frac{C_{\text{In}} \cdot \frac{V_i}{V_t} - [\text{In}^{3+}]}{(C_{\text{AIDA}} - C_{\text{In}}) \cdot \frac{V_i}{V_t} + [\text{In}^{3+}]} \right)$$

y tomando como $\log K_{\text{InAIDA}}^{\text{In,AIDA}}$, 10,21. Los resultados obtenidos -- han sido:

Serie nº	$\log K_{\text{InAIDAMale}}^{\text{InAIDA,Male}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	s_m	$\mu = \bar{x} \pm t.s_m$
1	4,30				
2	4,22				
3	4,25	4,27	0,035	0,016	$4,27 \pm 0,04$
4	4,28				
5	4,30				

con un margen de confianza del 95% ($t = 2,776$).

Si tomamos en cuenta la imprecisión con que obtuvimos el complejo binario InAIDA, y calculamos el máximo error, se ob tiene un resultado de:

$$\log K_{\text{InAIDAMale}}^{\text{InAIDA,Male}} = 4,27 \pm 0,10$$

Por último, se aplicará a este sistema el método matemático de determinación de constantes de complejos mixtos detallado en la parte teórica, utilizando, para ello los datos experimentales expuestos en la tabla CIV. Utilizando las expresiones:

$$K_{\text{InAIDAMale}}^{\text{InAIDA,Male}} = \frac{\alpha_{\text{InAIDA(H,OH,Male)}} - 1}{[\text{Male}]}$$

ya que consideramos que no existen en la zona de pH estudiada -- complejos ternarios ácidos y básicos asociados al complejo principal, y:

$$\log \alpha_{\text{InAIDA}(\text{H}, \text{OH}, \text{Male})} = \text{pIn} + \log \alpha_{\text{AIDA}(\text{H})} + \log \left(\frac{\gamma_{\text{InAIDA}}'}{\gamma_{\text{AIDA}}'} \right) - \log K_{\text{InAIDA}}^{\text{InAIDA}, \text{Male}}$$

se obtendrá el valor buscado de la constante de formación cuando, en un intervalo de pMale suficiente, se consiga un valor de $K_{\text{InAIDA}, \text{Male}}^{\text{InAIDA}, \text{Male}}$ constante. Los resultados así obtenidos se recogen en la tabla CVI.

TABLA CVI

Determinación por cálculo matemático de la constante de estabilidad del complejo de ligando mixto In(III)-AIDA-Maléico, a partir de las medidas conjuntas de pH y pIn que se detallan en la tabla CIV.

pH	pMale	$\log K_{\text{InAIDA}, \text{Male}}^{\text{InAIDA}, \text{Male}}$
3,83	3,71	4,17
4,00	3,54	4,20
4,20	3,34	4,25
4,40	3,15	4,28
4,58	2,98	4,31
4,80	2,78	4,32

El valor medio obtenido de $\log K_{\text{InAIDA}, \text{Male}}^{\text{InAIDA}, \text{Male}}$ es de 4,26, que, como puede observarse, coincide apreciablemente con el conseguido gráficamente. La ecuación de la curva calculada según los resultados obtenidos anteriormente es:

$$\Sigma_M = 10,21 + \log (1 + 10^{4,27} \text{ } \overline{L_{\text{Male}}}) = f(p_{\text{Male}})$$

En el caso de los dos complejos mixtos estudiados no se ha encontrado ninguna referencia bibliográfica acerca de la estabilidad de dichos complejos, por lo que no es posible comparar nuestros resultados con otros datos.

III.6.- Determinación de constantes de formación de complejos - de Bismuto (III).

En este capítulo se va a proceder al estudio de la -- formación de complejos entre el catión Bi(III) y complejantes -- orgánicos de diferentes características estructurales, mediante la utilización de un electrodo de gota colgante de amalgama de bismuto.

Un electrodo de amalgama de bismuto fué empleado por OLIN (49) en la investigación de la hidrólisis de este catión, y un electrodo de este mismo tipo fue utilizado también en la -- determinación de las constantes de estabilidad de los complejos bismuto (III)-haluro, por AHRLAND y GRENTHE (50) , y para las -- de los complejos de bismuto (III)-difenilfosfino-benceno-m-sulfonato por BJERRUM y WRIGHT (51).

En el presente trabajo vamos a llevar a cabo un estudio voltamperométrico previo de los sistemas complejantes utilizados, con el fin de predecir si será posible la aplicación del método de RINGBOM-HARJU de determinación de constantes de formación de complejos, a cada uno de los casos particulares que tratemos. Como ya se ha comentado en capítulos precedentes, es condición indispensable, para la utilización de dicho método, que, en las condiciones experimentales que posteriormente se utilizarán para el cálculo de las constantes, los potenciales medidos con el electrodo de amalgama sean de equilibrio, es decir estables y reproducibles, o lo que es lo mismo, que se trate de sistemas reversibles.

III.6.1.- Fabricación del electrodo de amalgama de bismuto.

La amalgama se preparó electrodepositando Bi sobre la cantidad adecuada de mercurio, que actúa como cátodo, utilizando el montaje detallado en el apartado III.1.2.

Se opera a intensidad constante ($500 \mu A$) sobre una solución de BiI_4^- formada por una mezcla de yoduro potásico y nitrato de bismuto. La electrolisis se efectúa hasta conseguir una concentración de Bi en la amalgama de 10^{-2} at-g/l.

Se ha utilizado $Bi(NO_3)_3$ 0,1M (disuelto en la suficiente cantidad de HNO_3 para impedir la hidrólisis del Bi^{3+}) y KI al 10%.

III.6.2.- Curvas i-E del electrodo de Bi(Hg) en presencia de iones complejos y en presencia de exceso de complejante.

El montaje voltamperométrico ha sido el mismo que el detallado en el apartado III.1.3., utilizando, como es lógico, en la presente ocasión como electrodo de trabajo el electrodo de gotas de amalgama de bismuto, previamente fabricado.

En primer lugar se realiza el estudio voltamperométrico de sistemas formados por diversas concentraciones de ion Bi^{3+} libre, con el fin de comprobar si el electrodo de Bi(Hg) fabricado responde reversiblemente a dicho ion, es decir, si el potencial de equilibrio que adopta el electrodo varía con la concentración de Bi^{3+} libre según la ley de NERNEST, lo que nos permitirá efectuar el correspondiente calibrado del mencionado electrodo.

El Bi(III) sólo se encuentra como tal Bi^{3+} libre a pH = 0 (176), a pH superiores a cero el Bi(III) se encuentra formando complejos iónicos básicos más o menos condensados que

se pueden simbolizar por BiOH^{2+} , BiO^+ , Bi_3O_4^+ , $\text{Bi}_3\text{O}_2^{5+}$, etc. (176); por lo tanto será necesario realizar el calibrado del electrodo a $\text{pH} = 0$.

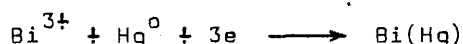
En la figura 91 se representan las curvas i-E obtenidas con disoluciones, previamente desoxigenadas, que contienen diferentes concentraciones de Bi^{3+} a $\text{pH} = 0$ (en medio HClO_4).

La curva (1) corresponde a una solución de HClO_4 que proporciona un pH cero, es decir, representa la curva i-E del fondo. Como era de esperar, no se obtiene ninguna onda en reducción, mientras que en oxidación aparece a potenciales próximos a cero (V.ECS) un pico (se produce un pico y no una onda debido a que la oxidación de la microgota que constituye el electrodo de Bi(Hg) da lugar a un agotamiento del bismuto metálico en la superficie de la misma por ausencia de agitación en su interior) correspondiente a la oxidación del bismuto metálico de la amalgama, según la reacción:



observándose a valores del potencial mucho más positivos una barrera de potencial que corresponde a la oxidación del propio mercurio de la amalgama.

La curva (2) representa el voltamperograma de una disolución que contiene $\text{Bi}^{3+} 2.10^{-3}\text{M}$ en medio HClO_4 de $\text{pH} = 0$. Como puede apreciarse aparece en reducción una onda que corresponde a la reacción:



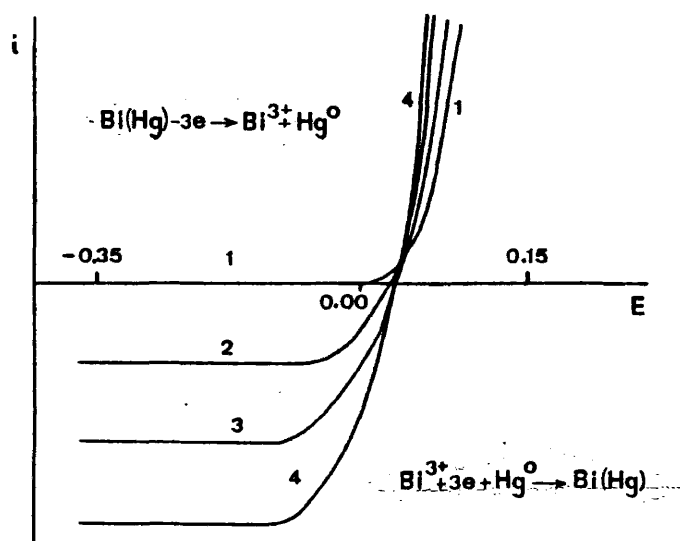


Fig.91.-Curvas i - E sobre un electrodo de gota colgante de Bi(Hg) a $\text{pH}=0$ (HClO_4), $S=50\mu\text{A}$, $v=20\text{ mV/s}$, $E_b=-0,35\text{V}$ de (1) -- HClO_4 de $\text{pH}=0$; (2) Bi^{3+} $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$; (3) $4 \cdot 10^{-3}\text{M}$; (4) $6 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

mediéndose además un potencial de equilibrio, con el electrodo de Bi(Hg) empleado, a intensidad nula.

A potenciales más positivos vuelve a aparecer el pico correspondiente a la oxidación del bismuto de la amalgama.

Para comprobar que la onda de reducción corresponde a la reacción mencionada anteriormente, se trazan a continuación, curvas i-E de disoluciones (en el mismo medio HClO_4) conteniendo concentraciones crecientes de Bi^{3+} (curvas (3) y (4) de la figura 91), observándose que, efectivamente, aumenta la onda -- conforme aumenta la concentración de Bi^{3+} libre en solución, lo que, como es lógico, provoca una mayor corriente de difusión. -- Además puede apreciarse que los potenciales que adopta el electrodo de Bi(Hg) a intensidad nula son perfectamente de equilibrio, lo que posibilita que se pueda llevar a cabo el calibrado de dicho electrodo, según la ley de NERNST.

También se aprecia en estas curvas que los picos obtenidos en oxidación van aumentando de tamaño según se tengan concentraciones crecientes de Bi^{3+} libre en la disolución. Este fenómeno puede ser debido a que, como las curvas se trazan partiendo de potenciales negativos (en reducción), cuando existe una cantidad mayor de Bi^{3+} en solución se reduce una mayor cantidad de ese bismuto en las proximidades del electrodo, lo que hace que, cuando pasemos a potenciales más positivos, exista -- más bismuto metálico capaz de oxidarse.

Es importante reseñar asimismo que los potenciales de equilibrio obtenidos a intensidad nula son reproducibles, como era de esperar, independientemente de que la curva se trace partiendo desde reducción o desde oxidación.

En la figura 92 se realiza el estudio voltamperométrico

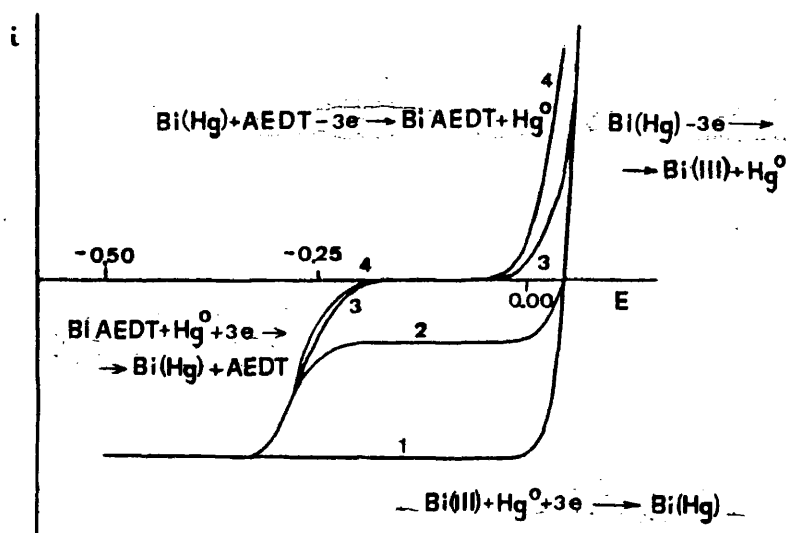
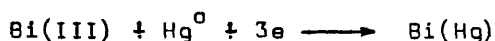


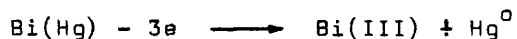
Fig.92.—Curvas i - E sobre un electrodo de gota colgante de Bi(Hg) a $\text{pH}=1,0(\text{HNO}_3)$, $S=50\mu\text{A}$, $v=20\text{ mV/s}$, $E_b=-0,50\text{V}$ de: (1) $\text{Bi(III)}\ 6.10^{-3}\text{M}$; (2) $\text{Bi(III)}\ 3.10^{-3}\text{M} + \text{BiAEDT}\ 3.10^{-3}\text{M}$; (3) --- $\text{BiAEDT}\ 6.10^{-3}\text{M}$; (4) $\text{BiAEDT}\ 6.10^{-3}\text{M} + \text{AEDT}\ 4.10^{-3}\text{M}$.

co de sistemas formados por Bi(III) y AEDT con el fin de comprobar si es posible la utilización de este ligando en nuestro estudio.

Para ello en primer lugar se traza la curva i-E de -- una solución conteniendo Bi(III) $6 \cdot 10^{-3} M$ en un medio tamponado a pH = 1,0 con HNO_3 , resultando una onda en reducción proporcional a la concentración de Bi(III) que corresponde a la reacción:



mientras que en oxidación se tiene al mismo potencial al que -- aparece la onda de reducción, un pico que corresponderá, como ya hemos explicado, a la oxidación de la amalgama del electrodo:



A esta misma disolución se añade AEDT 0,100 M hasta -- que se consiga una solución formada por Bi(III) $3 \cdot 10^{-3} M$ y complexonato de bismuto $3 \cdot 10^{-3} M$, controlando que la solución sigue tamponada a un valor de pH = 1,0. La curva i-E del sistema así logrado (curva 2) muestra cómo la onda anterior se ha desdoblado en dos ondas, una que corresponde a la reducción de Bi(III) a Bi(Hg), cuya altura ha disminuido a la mitad con respecto a -- la primitiva, y otra, con un potencial de semionda de aproximadamente -0,25V (frente a ECS), correspondiente a la reacción:

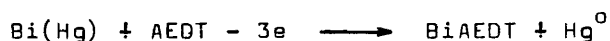


siendo su altura proporcional a la concentración de complexona-

to en disolución. Como puede apreciarse, el potencial que se --
obtiene a $i = 0$ sigue siendo de equilibrio, como podía esperar--
se teóricamente.

Si se añade más AEDT de forma que obtengamos finalmen--
te una disolución de complexonato de bismuto $6.10^{-3}M$, tendremos
la curva (3). En ella podemos apreciar que, como era de esperar,
ha desaparecido la onda correspondiente al ion bismuto libre --
(quiere decirse sin complejar por el AEDT) en solución, apare--
ciendo únicamente una onda que corresponde a la reducción del --
complexonato de bismuto formado, cuya altura es igual a la de --
la onda obtenida en la curva (1), ya que la concentración de --
BiAEDT que da lugar a la curva (3) es igual a la del Bi(III) li--
bre que daba lugar a la curva (1). En esta ocasión, el poten--
cial a intensidad nula no adoptaría un valor único y reproduci--
ble, es decir, obtenemos un potencial límite, como se podía pre--
decir teóricamente.

Si se añade a continuación un exceso de AEDT de forma
a obtener finalmente una disolución de BiAEDT $6.10^{-3}M$ y AEDT --
 $4.10^{-3}M$ y se registra su curva $i-E$, se obtiene la curva (4). En
ella vemos que sigue apareciendo en reducción la onda correspon--
diente a la reducción del complexonato de bismuto, cuya altura
(despreciando la dilución) permanece invariable. Ahora bien, --
también se observa que al mismo potencial al que aparece esta --
onda en reducción, no aparece ninguna onda en oxidación que co--
rrespondería a la oxidación del bismuto de la amalgama en presen--
cia de complejante libre según la reacción:



es decir, estamos en presencia de un sistema irreversible, ya

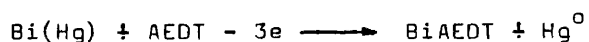
que la oxidación del bismuto amalgamado en presencia de AEDT -- libre no se produce al mismo potencial que la reducción del complexonato para dar amalgama. De este modo se tiene que en condiciones tales en que exista exceso de complejante (condición ne-cesaria para la aplicación del método de cálculo de constantes de RINGBOM-HARJU), no podremos medir potenciales de equilibrio a $i=0$ con el electrodo de Bi(Hg), sino que obtendremos potencia-les límite. Esto impide la utilización de este tipo de sistemas en el desarrollo del método de RINGBOM-HARJU, con el electrodo de gotas de Bi(Hg).

En la figura 93 se encuentran representadas las cur--vas i - E del sistema formado por BiAEDT y AEDT libre en exceso a $pH = 4,8$ tamponado con $AcOH/AcO^-$ 1M.

La curva (1) corresponde a una solución que contiene BiAEDT $10^{-3}M$ y un exceso de AEDT libre ($4 \cdot 10^{-2} - 10^{-3}$)M. Como -- puede apreciarse aparece una onda en reducción a $-0,60V$ aproxi-madamente correspondiente a:



mientras que en oxidación aparece, a potenciales más positivos, la barrera de potencial correspondiente a la reacción:



Como se deduce del hábito de esta curva, tampoco en -- este medio $AcOH/AcO^-$ el sistema complexonato de bismuto/exceso de complexona corresponde a un sistema reversible, con lo que a intensidad nula y con el electrodo empleado por nosotros, no -- pueden medirse potenciales de equilibrio, y por tanto no es un

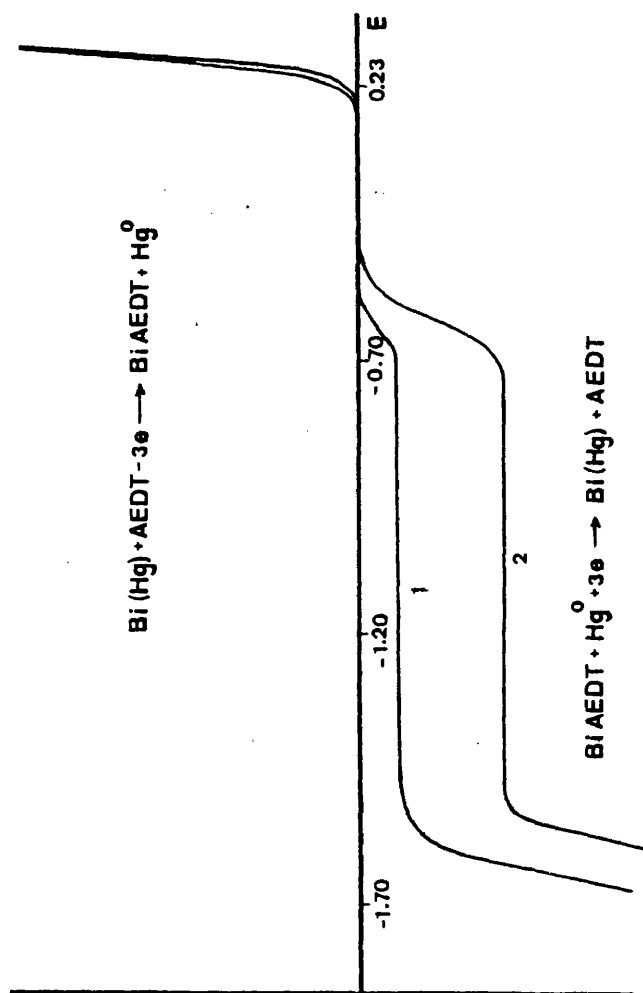


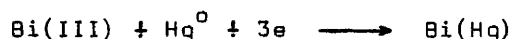
Fig.93.-Curvas i-E sobre un electrodo de gota colgante de Bi(Hg) a pH=4,8 (AcOH/AcO⁻), S=50 μA, v=20 mV/s de: (1) BiAEDT 10⁻³ M+AEDT (4.10⁻²-10⁻³) M; (2) BiAEDT 5.10⁻³ M + AEDT -- (4.10⁻²- 5.10⁻³) M.

sistema válido para ser estudiado potenciométricamente con el electrodo de Bi(Hg).

La curva (2) sólo se diferencia de la curva (1) en -- que la concentración de BiAEDT es $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, lo que ocasiona un -- aumento en la altura de la onda de reducción del complexonato -- de bismuto.

Una serie de curvas i-E similar a la realizada en la figura 92 para el sistema Bi(III)-AEDT, se ha registrado en la figura 94 para el caso de los complejos de Bi(III) con ANT (ácido nitrilotriacético).

En la curva (1) de esta figura se representa el voltamperograma de una solución de Bi(III) $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ a pH = 1,0, obteniéndose la onda en reducción correspondiente a:



y apareciendo en oxidación, al mismo potencial, la barrera de potencial de oxidación de la amalgama, obteniendo, pues, como -- ya vimos en anteriores ocasiones, una respuesta reversible del -- electrodo.

Si añadimos ahora solución de ANT hasta que ----- $[\text{Bi(III)}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{BiANT}] = 4 \cdot 10^{-3}$, obtendremos la curva (2), en la que se observa una curva i-E de reducción del catión metálico, ahora de altura la mitad a la obtenida en la curva (1), seguida de una segunda onda a potenciales más negativos y correspondiente a la reducción de BiANT:



La corriente de reducción correspondiente a esa segun

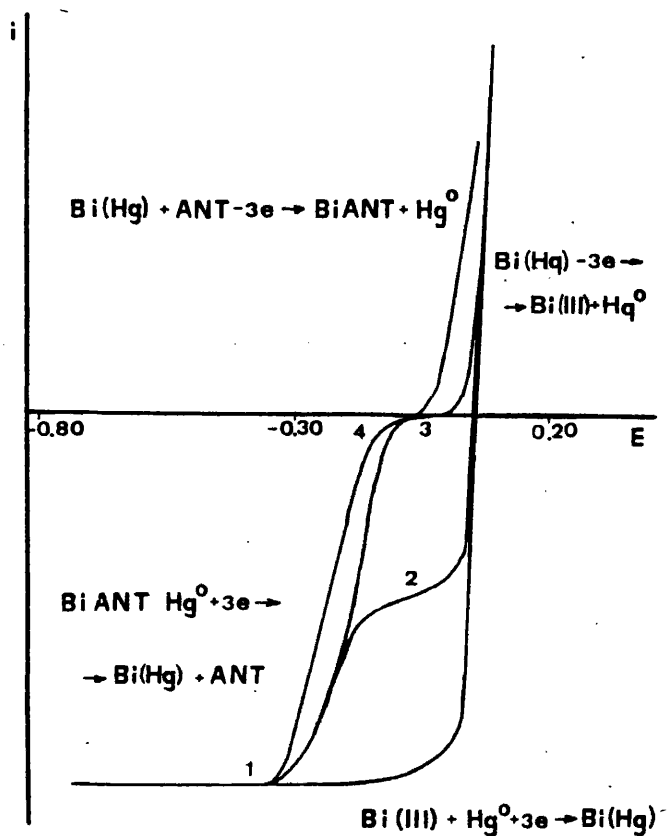


Fig.94.—Curvas i - E sobre un electrodo de gota colgante de Bi(Hg) a $\text{pH}=1,0$, $S=50\mu\text{A}$, $v=20\text{ mV/s}$, $E_b=-1,30\text{V}$ y $-0,30\text{V}$ de (1) $\text{Bi(III)}\ 8.10^{-3}\text{M}$; (2) $\text{Bi(III)}\ 4.10^{-3}\text{M} + \text{BiANT}\ 4.10^{-3}\text{M}$; (3) $\text{BiANT}\ 8.10^{-3}\text{M}$; (4) $\text{BiANT}\ 8.10^{-3}\text{M} + \text{ANT}\ 4.10^{-3}\text{M}$.

da onda será proporcional naturalmente a la concentración de -- complejo BiANT en disolución, es decir:

$$i_{\text{BiANT}} = -3 d_{\text{BiANT}} [\text{BiANT}]_s$$

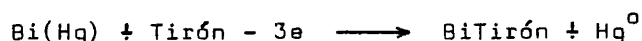
Cuando se ha añadido la cantidad suficiente de ANT para complejar todo el bismuto, tendremos una disolución (del mismo pH que las anteriores) de BiANT de concentración $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. La curva i-E de esta solución es la curva (3) de la figura 94. Como puede verse, en este momento desaparece la onda correspondiente a la reducción del catión ($i_{\text{Bi}}=0$), y únicamente se registrará una curva i-E correspondiente a la reducción del complejo BiANT.

La curva (4) es el voltamperograma de una disolución donde existe BiANT $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y un exceso de ANT $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (al mismo pH que las curvas anteriores). Se observa que sigue apareciendo la misma onda en reducción que aparece en la curva (3), pero la onda de oxidación del electrodo en presencia de exceso de complejante, que debería aparecer al mismo potencial que la onda de reducción para que fuera un sistema reversible, no aparece hasta que no se alcancen potenciales más positivos. Si bien la irreversibilidad de este sistema es mucho menos acusada que en el caso del sistema Bi(III)-AEDT, es lo suficientemente grande como para que el potencial medido con el electrodo de Bi(Hg) a intensidad nula, en condiciones de presencia de exceso de ANT, no sea lo suficientemente de equilibrio como para poder hacer las medidas de potencial con la precisión adecuada. Este extremo se ha comprobado experimentalmente con diversas soluciones, observándose además que la irreversibilidad del sistema aumenta conforme aumenta el pH (o lo que es lo mismo el potencial va --

siendo cada vez menos de equilibrio al aumentar el pH).

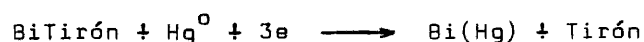
En conclusión, tampoco podrá estudiarse el sistema -- Bi(III)-ANT con este tipo de electrodo de gotas de Bi(Hg) por -- el método potenciométrico de RINGBOM-HARJU.

Por último, se han estudiado de un modo análogo los -- sistemas formados por varios ácidos policarboxílicos y el tirón (ácido 4,5-Dihidroxibenceno-1,3-disulfónico) con el catión --- Bi(III). En la figura 95 puede observarse cómo el electrodo de gota colgante de amalgama de bismuto adopta potenciales de ---- equilibrio (a intensidad nula) en el caso de los complejos de Bi(III) con Tirón. La curva (1) representa la oxidación del --- electrodo de amalgama líquida en presencia de complejante $10^{-3} M$, a pH 2,1 con HNO_3 , observándose cómo aparece una onda correspon_ diente a la reacción electroquímica:



mientras que, como era de esperar, en reducción no observamos -- ninguna reacción en todo el intervalo de potenciales barrido.

La curva (2) corresponde a la curva i-E del complejo BiTirón $5 \cdot 10^{-4} M$ en presencia de exceso de complejante Tirón --- $5 \cdot 10^{-4} M$ al mismo pH (2,1) que la curva anterior. Como puede --- apreciarse aparece una onda en reducción, que se produce al mis_ mo potencial al que aparecía la onda de la curva (1), correspon_ diente a la reacción:



Por otra parte la onda de oxidación del electrodo en presencia del exceso de Tirón ha disminuído de altura con res--

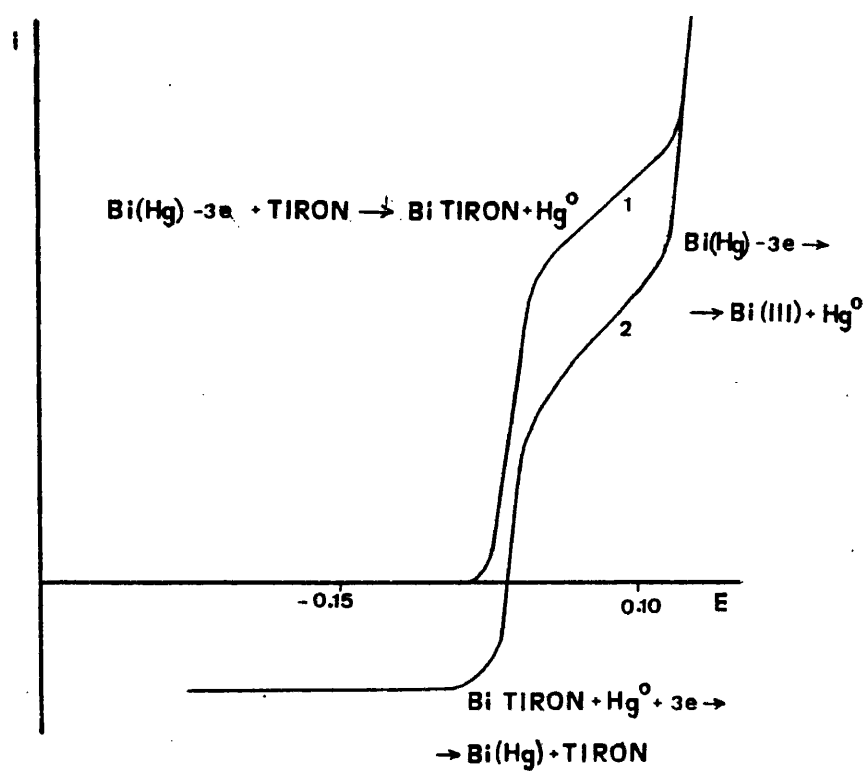


Fig.95.- Curvas i - E sobre un electrodo de gota colgante de Bi(Hg) a $\text{pH}=2,1(\text{HNO}_3)$, $S=10\mu\text{A}$, $v=10\text{mV/s}$ $E_b=-0,40\text{V}$ de: (1) Tirón 10^{-3}M ; (2) $\text{BiTirón} - 5.10^{-4}\text{M} + \text{Tirón } 5.10^{-4}\text{M}$.

pecto a la curva (1), como corresponde a la menor concentración existente de complejante libre. En resumen, podemos decir que, en esta ocasión, estamos en presencia de un sistema reversible, y que, por consiguiente, el potencial que adopta el electrodo de Bi(Hg) a $i=0$, cuando existe exceso de Tirón frente a la concentración total de Bi(III), es de equilibrio.

Como ejemplo de los sistemas Bi(III)-ácidos policarboxílicos estudiados hemos trazado la curva $i-E$ del sistema --- Bi(III)- Citrato, utilizando como electrodo de trabajo el electrodo de Bi(Hg). Dicha curva aparece en la figura 96. La disolución de trabajo está formada por Bi(III) $4 \cdot 10^{-3} M$ y ácido cítrico $8 \cdot 10^{-3} M$ tamponada a pH 1,0 con HNO_3 . Como puede observarse se logra una total reversibilidad de este sistema, quedando demostrada, por tanto, la posibilidad de su estudio por el método potenciométrico de RINGBOM-HARJU con el electrodo de amalgama líquida utilizado.

El pequeño desplazamiento del potencial que ocurre -- con este complejante, cuando se compara la curva $i-E$ obtenida (figura 96), con las curvas correspondientes a la presencia única de Bi(III) en una solución al mismo pH que ésta (pH=1,0) --- (curvas(1) de las figuras 92 y 94), indica ya la poca estabilidad condicional que van a tener los complejos formados por este sistema Bi(III)-ácido cítrico (hay que recordar, no obstante, que, incluso a pH=1,0, el Bi(III) no se encuentra completamente libre, sino que forma complejos iónicos básicos, aunque naturalmente muy débiles a ese pH).

Se ha comprobado experimentalmente que el resto de los sistemas Bi(III)-ácidos policarboxílicos estudiados presentan hábitos análogos al de la figura 96, cuando se trazan sus curvas $i-E$ en las mismas condiciones experimentales que las co-

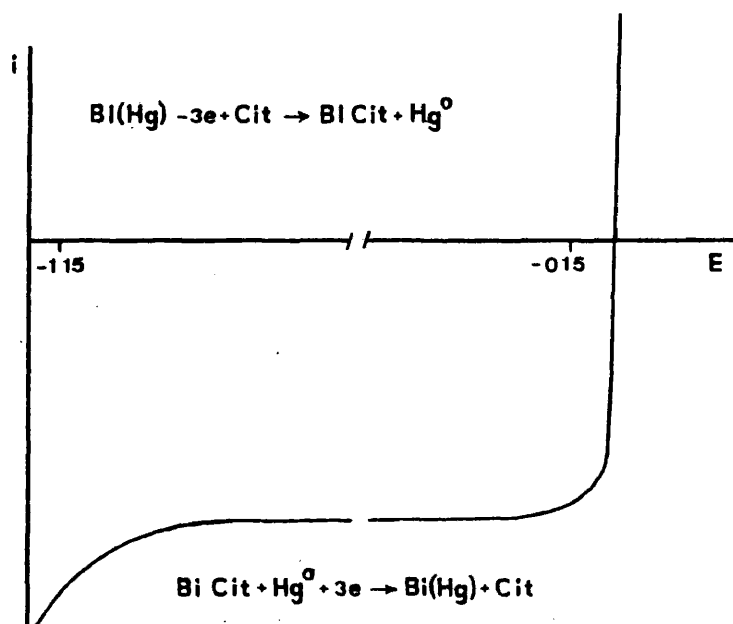
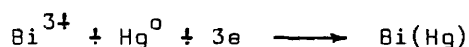


Fig.96.—Curva i - E sobre un electrodo de gota col-
gante de Bi(Hg) a $\text{pH}=1,0$ (HNO_3); $S=20\mu\text{A}$,
 $v=20\text{ mV/s}$, $E_b=-1,15\text{V}$ de $\text{Bi(III)}\ 4\cdot 10^{-3}\text{M}$ +
Acido Cítrico $8\cdot 10^{-3}\text{M}$.

mentadas para el sistema Bi(III)-ácido cítrico.

III.6.3.- Calibrado del electrodo de amalgama de bismuto.

El equilibrio de transferencia electrónica estudiado es:



por lo que, aplicando la ley de NERNST, a temperatura y fuerza iónica constante, se tiene que:

$$E = E_1^0 + \frac{0,059}{3} \log \left(\frac{[\text{Bi}^{3+}]}{[\text{Bi(Hg)}]} \right)$$

Como ya se ha comentado en el capítulo III.6.2., el Bi^{3+} sólomente se encuentra como tal (libre) a pH=0 (176), ya que a valores superiores de pH forma complejos iónicos básicos más o menos condensados. Por consiguiente, parece preciso efectuar el calibrado del electrodo a pH=0, con el fin de conseguir una relación correcta entre el potencial medido con el electrodo indicador y el $\text{pBi} = -\log [\text{Bi}^{3+}]$.

Para ello pueden tamponarse a pH = 0,0 con HClO_4 --- (1,985M) soluciones conteniendo concentraciones molares de catión bismuto desde 10^{-4}M hasta 10^{-2}M . Midiendo con el electrodo de Bi(Hg) los potenciales de equilibrio que resultan, se conseguiría la recta de calibrado deseada. Ahora bien, ocurre que estos potenciales se han medido en unas condiciones de fuerza iónica muy altas, por lo que si utilizáramos este calibrado para obtener los valores de pBi en las soluciones que contienen los distintos complejos estudiados, y que, como en todos los siste-

mas tratados en esta Memoria, se han mantenido a una fuerza iónica fija y constante de 0,1M con KNO_3 , se cometería un importante error. Por ello, hemos decidido efectuar dicho calibrado en soluciones con concentraciones diferentes de Bi(III) preparadas en HNO_3 0,1M, con lo cual se fija simultáneamente la fuerza iónica a 0,1M y el pH a 1. Naturalmente, en estas condiciones - ocurre que la concentración total de bismuto no coincide con la concentración de bismuto libre, es decir:

$$[\text{Bi}^{3+}] \neq [\text{Bi}^{3+}]_{\text{libre}}$$

Como se sabe que:

$$[\text{Bi}^{3+}]_{\text{libre}} = [\text{Bi}^{3+}]_{\text{total}} \cdot \alpha_{\text{Bi(OH)}}$$

y que a pH=1,0, el coeficiente $\alpha_{\text{Bi(OH)}} = 10^{0,1}$ (153), sin tomar en consideración la formación de complejos hidroxilados polinucleares, extremo éste absolutamente justificado al pH de trabajo empleado, como se deduce del producto de estabilidad logarítmico del complejo $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}$ ($= 10^{168,3}$) (153), puede calcularse la concentración de catión libre mediante la expresión:

$$[\text{Bi}^{3+}]_{\text{libre}} = \frac{[\text{Bi}^{3+}]_{\text{total}}}{\alpha_{\text{Bi(OH)}}}$$

Por consiguiente es posible llevar a cabo un calibrado a pH=1,0 con el electrodo de Bi(Hg) , sin más que medir el potencial de disoluciones conteniendo diferentes concentraciones de bismuto (III), y representar el valor obtenido frente a la concentración de Bi^{3+} libre calculada a partir de la expresión anterior. La recta de calibrado obtenida de esta manera está re

presentada en la figura 97. La temperatura se ha mantenido -- constante para todas las medidas a $25 \pm 1^\circ\text{C}$. La ordenada en el origen y la pendiente de esta recta proporcionan unos valores -- de:

$$E_1^0 = 54 \pm 1 \text{ mV (para una amalgama de la concentración -- que vimos en el apartado III.6.1.)}$$

$$\text{pte} = -20 \pm 0,5 \text{ mV}$$

En estas condiciones de experimentación, como vimos -- en el apartado III.1.1., existe un potencial de unión (U_j) en-- tre la célula de medidas y el compartimento separado donde se -- encuentra el electrodo de calomelanos saturado, debido a las di-- ferentes movilidades iónicas en uno y otro compartimento. Este valor de U_j , calculado de manera idéntica a como se hizo en el apartado III.2.2., a partir de la ecuación de HENDERSON, resul-- ta ser para $\text{pH}=1,0$ (con KNO_3):

$$U_j = 27 \text{ mV}$$

y por consiguiente, considerando este potencial:

$$E_1^0 = 54 + 27 = 81 \text{ mV}$$

Utilizando estos valores, se obtiene la relación bus-- cada entre los potenciales medidos y la actividad de los iones bismuto libres en disolución:

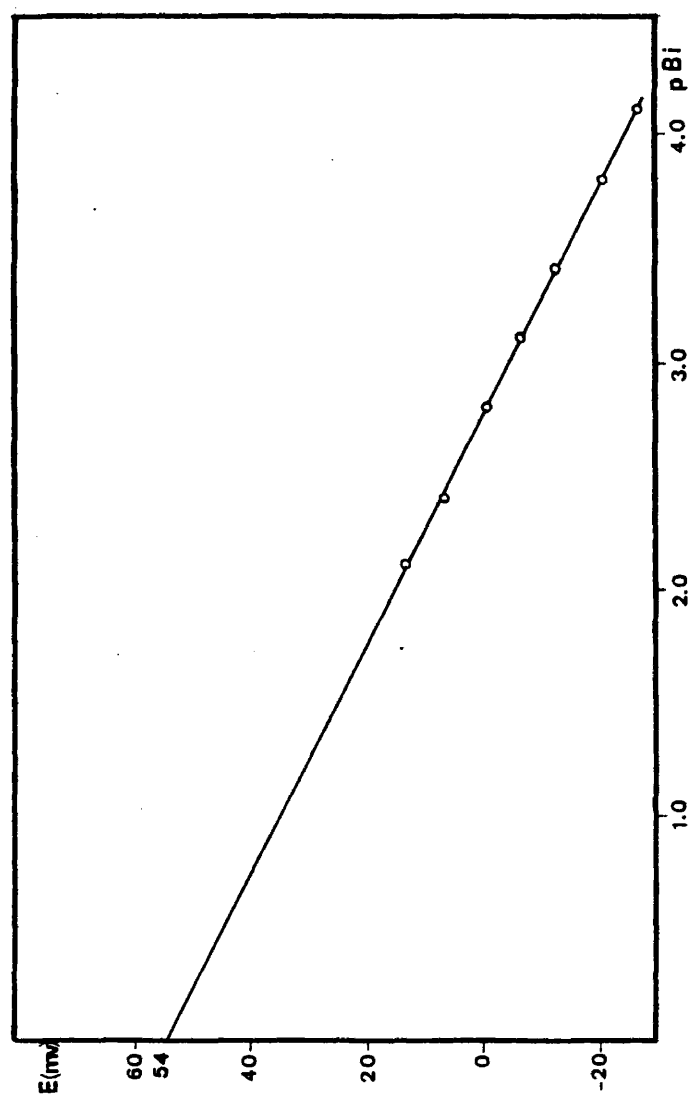


Fig. 97.-Calibrado del electrodo de amalgama líquida de bismuto.

$$pBi = \frac{81 - E_{\text{medido}} \text{ (mV)}}{20}$$

Del mismo modo a como se comentó en los capítulos precedentes, hemos calibrado por separado cada electrodo preparado coulombimétricamente antes de emplearlo como electrodo indicador de los iones Bi^{3+} , observándose muy pequeñas variaciones de los resultados obtenidos con cada uno de ellos (de 2 a 5 mV en el valor de E_1^0). Para obviar este inconveniente, hemos referido -- los distintos calibrados a uno tomado como referencia, sin más que sumar a todos los potenciales medidos con cada electrodo en particular, la diferencia entre el E_1^0 de referencia (en este capítulo será 81 mV) y el E_1^0 obtenido con cada electrodo utilizado.

Análogamente a lo efectuado en este Memoria en lo que respecta a otros electrodos de amalgama líquida, cada lectura del potencial se realiza con una gota nueva de amalgama, es decir con un electrodo nuevo, y además en los primeros instantes de la vida de la gota, con lo cual se asegura la total reproducibilidad de las medidas efectuadas, en cualquier condición experimental que se utilice.

III.6.4.- Determinación de constantes de estabilidad de complejos de $Bi(III)$ con ácidos policarboxílicos y Tirón.

Se han estudiado los siguientes ácidos policarboxílicos como reactivos complejantes del ion bismuto (III): Acido -- Tartárico, Acido Cítrico, Acido Malónico, Acido Ftálico y Acido Succínico.

La reacción colateral de los iones $Bi(III)$ con los --

iones hidroxilo ha sido tomada en cuenta a través del coeficiente $\alpha_{\text{Bi(OH)}}$, utilizando las constantes de formación de los complejos hidroxilados de este catión proporcionados por A. RINGBOM (153). Se tiene que:

$$\alpha_{\text{Bi(OH)}} = 1 + 10^{-1,6} [\text{H}^+]^{-1}$$

sin considerar la formación de complejos polinucleares hidroxilados (su influencia es absolutamente despreciable en todas las series de medidas efectuadas).

Todas las consideraciones acerca de la diferencia -- existente entre la fuerza iónica utilizada por nosotros y a la que está calculada la anterior constante de hidrólisis son idénticas a las que se vieron en el apartado III.5.4. para el ion In(III) .

Las disoluciones de trabajo (previamente desoxigenadas) se han termoestabilizado a $25 \pm 1^\circ\text{C}$, y se ha mantenido la fuerza iónica de todas ellas a un valor fijo y constante de 0,1 M con KNO_3 .

III.6.4.1.- Complejos Bi(III)-Acido Tartárico.

Los valores de los cologarismos de las constantes de disociación sucesivas de este ácido a 25°C y $\mu = 0,1\text{M}$ son (205, 264):

2,88; 3,94

y por tanto:

$$\alpha_{\text{Tar(H)}} = 1 + 10^{3,94} [\text{H}^+] + 10^{6,82} [\text{H}^+]^2$$

Los datos bibliográficos que conocemos de este sistema son muy escasos, habiéndose encontrado tan sólo un trabajo - en el cual se determina la constante β_2 del complejo $\text{Bi(III)}-(\text{Tartárico})_2$. No se ha podido encontrar ninguna referencia acerca de la estabilidad del complejo de estequiometría 1:1. Con el fin de estudiar este posible complejo, se efectuaron experiencias en las que la relación de concentraciones molares iniciales de Bi(III) y Acido Tartárico era de 1/2, no pudiendo emplear un exceso mayor de complejante pues en ese caso se daría la formación del complejo 1:2 en mayor o menor extensión, con lo que los datos del potencial que se obtendrían para el estudio del complejo 1:1 serían erróneos. Se ensayaron diversas concentraciones iniciales de catión metálico, observándose que se producía precipitado en todas las soluciones preparadas excepto en la que contenía una $C_{\text{Bi}}=10^{-4}\text{M}$. Se llevó a cabo una serie de medidas conjuntas de potencial y de pH con una disolución en la que $C_{\text{Bi}}=10^{-4}\text{M}$ y $C_{\text{Tar}}=2.10^{-4}\text{M}$, obteniéndose unos valores experimentales que, una vez realizados los cálculos subsiguientes, no definían una curva experimental $\alpha_{1:1}=f(\text{pH})$ susceptible de emplearse para calcular la constante de estabilidad del posible complejo formado. En efecto, no se pudo lograr ninguna curva experimental que poseyera un tramo paralelo al eje de abscisas, caeciendo, por otra parte, los puntos obtenidos de cualquier significado químico, pues no se adaptaban a ningún tramo de la curva teórica discutida en el apartado II.2.1.1.

Por otra parte, los valores de potencial medidos en este sistema a distintos pH (desde 1,80 hasta 2,70) muestran --

que el posible complejo 1:1 sería muy poco estable, pues los valores de pBi obtenidos son muy cercanos a 4,00, con lo cual las correcciones matemáticas adquieren una gran importancia y por tanto la precisión de la determinación disminuye. Además el intervalo de pH donde puede medirse el potencial es muy restringido, puesto que si lo hacemos a pH muy ácidos se cometen errores en la medición del pH, mientras que a pH poco ácidos comienza a producirse precipitación.

Por consiguiente, no es posible determinar la constante de estabilidad del posible complejo de estequiometría 1:1, - Bi(III)-Tartárico, por el método de RINGBOM-HARJU, con el electrodo de gota colgante de amalgama de bismuto. Este es un fenómeno que, como veremos, se repetirá en casi todos los ácidos policarboxílicos estudiados, lo cual unido al hecho de no encontrar ninguna referencia bibliográfica sobre las constantes de formación de los complejos de esta estequiometría con este tipo de complejantes, nos induce a pensar que estos complejos poseen estabilidades muy bajas, y por ello no es sencillo su estudio por ningún método.

Por otro lado, es sabido que para calcular la constante de formación del complejo 1:2 por el método de RINGBOM-HARJU, es necesario conocer la del complejo 1:1, pues ésta influye en el valor del sumando $\frac{[ML_2]'}{[L']^2}$ (ver parte teórica, correcciones matemáticas aplicables a complejos 1:2), lo cual parece imposibilitar también esta determinación. Ahora bien, si ocurre, como hemos concluido anteriormente, que los complejos de estequiometría 1:1, en caso de formarse a los valores de pH que se estudien, tienen estabilidades muy pequeñas, puede pensarse que, trabajando con disoluciones en las que haya un gran exceso de ligando con respecto a la concentración inicial de --

Bi(III), la concentración total del posible complejo 1:1, es -- despreciable frente a la suma de las concentraciones totales de complejo 1:2 y de catión metálico. Haciendo esta suposición, y escribiendo el balance de masas para un caso general de un li-- gando L y de un catión M, tendremos que:

$$-\frac{V_i}{V_t} C_M = [M'] + [ML_2'] \quad (163)$$

$$-\frac{V_i}{V_t} C_L = [L'] + 2[ML_2'] \quad (164)$$

siempre y cuando, $[ML'] \ll [ML_2'] + [M']$, y $[ML'] \ll [ML_2'] + [L']$.

De la ecuación (163) obtenemos:

$$[ML_2'] = -\frac{V_i}{V_t} C_M - [M']$$

y de la (164):

$$[L'] = -\frac{V_i}{V_t} C_L - 2[ML_2']$$

Sustituyendo aquí el valor de $[ML_2']$:

$$[L'] = -\frac{V_i}{V_t} C_L - 2 \left(-\frac{V_i}{V_t} C_M - [M'] \right)$$

y, por consiguiente:

$$\frac{[ML_2']}{[L']^2} = \frac{-\frac{V_i}{V_t} C_M - [M']}{\left[-\frac{V_i}{V_t} C_L - 2 \left(-\frac{V_i}{V_t} C_M - [M'] \right) \right]^2} \quad (132)$$

con lo cual este sumando ya puede calcularse a partir de datos conocidos.

Resumiendo, en este capítulo, y en los casos donde no sea posible calcular la constante de formación del complejo de estequiometría 1:1, ni exista referencia bibliográfica alguna sobre ella, las constantes de estabilidad de los complejos 1:2 se determinarán a partir de la representación de la curva correspondiente a la función:

$$pM + 2 \log \alpha_{L(H)} + \log \left(\frac{[ML_2]^-}{[L^-]^2} \right) = f(pH)$$

obtenida a partir de los resultados experimentales de la valoración de una disolución conteniendo el catión metálico M y el ligando L en concentraciones tales que $C_L \gg C_M$, y calculando el $-\log ([ML_2]^-/[L^-]^2)$ a partir de la ecuación (132).

Para la determinación de la constante de formación del complejo 1:2, Bi(III)-Acido Tartárico, se han elegido como concentraciones molares iniciales:

$$C_{Bi} = 10^{-4} M \quad ; \quad C_{Tar} = 10^{-2} M$$

Valorando esta disolución con HNO_3 0,1M ó KOH 0,1M, y llevando a cabo diversas medidas conjuntas de potencial y de pH se han obtenido los resultados experimentales expuestos en la tabla CVII.

Los puntos experimentales de coordenadas $\Sigma_{1:2}$ y pH se han representado en la figura 98, donde:

$$\Sigma_{1:2} = pBi + 2 \log \alpha_{Tar(H)} + \log \left(\frac{[BiTar_2]^-}{[Tar^-]^2} \right)$$

TABLA CVII

Determinación potenciométrica de la constante de estabilidad del complejo de estequiometría 1:2, Bi(III)-Tartárico, mediante el método de RINGBOM-HARJU.

(50 ml de solución donde $C_{Bi}=10^{-4}M$, $C_{Tar}=10^{-2}M$, $\mu=0,1M$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

HNO_3 (ml)	pH	E(mV)	pBi	$2\log \alpha_{Tar(H)}$	$\log\left(\frac{[BiTar_2]^-}{[Tar]^-^2}\right)$	Σ 1:2
0,00	4,53	-170	12,55	0,20	0,02	12,77
0,31	4,28	-161,5	12,13	0,34	0,02	12,49
0,60	4,10	-155	11,80	0,48	0,02	12,30
0,95	3,90	-147,5	11,43	0,68	0,02	12,13
1,36	3,72	-140	11,05	0,92	0,03	12,00
1,84	3,51	-132	10,65	1,27	0,03	11,95
2,37	3,30	-122,5	10,18	1,69	0,04	11,91
2,78	3,15	-115,5	9,83	2,04	0,04	11,91
3,24	3,00	-108	9,45	2,43	0,04	11,92
3,68	2,86	-100	9,05	2,81	0,05	11,91
4,22	2,71	-93	8,70	3,27	0,05	12,02
5,20	2,48	-81,5	8,13	4,02	0,06	12,21
6,28	2,28	-71	7,60	4,72	0,07	12,39
8,35	2,08	-60,5	7,08	5,45	0,08	12,61
KOH (ml)						
0,16	4,85	-182	13,15	0,10	0,02	13,27
0,24	5,07	-190	13,55	0,06	0,02	13,63
0,32	5,35	-201	14,10	0,03	0,02	14,15

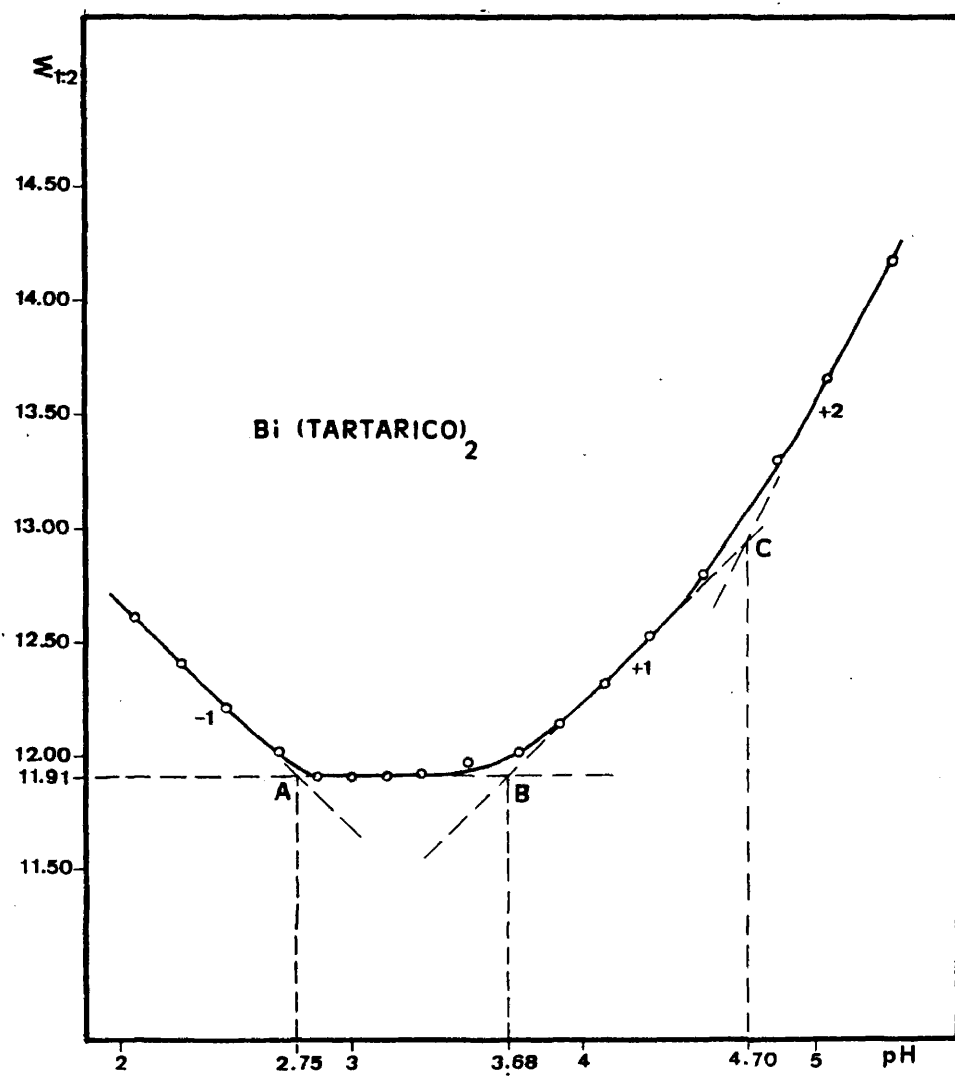


Fig.98.-Determinación de constantes de formación de complejos $\text{Bi}(\text{III})-(\text{Tartárico})_2$, mediante medidas de potencial y de pH.

La ordenada del tramo de la curva paralelo al eje de abscisas, definido por los puntos experimentales, es igual al --
 $\log K_{Bi(Tar)_2}^{Bi,2Tar}$:

$$\log K_{Bi(Tar)_2}^{Bi,2Tar} = 11,91$$

La abscisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (-1) con la paralela al eje de abscisas de ordenada 11,91, corresponde al $\log K_{Bi(Tar)_2^H}^{Bi(Tar)_2^H}$:

$$\log K_{Bi(Tar)_2^H}^{Bi(Tar)_2^H} = 2,75$$

De un modo análogo, la abscisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (+1) con la recta paralela al eje de abscisas cuya ordenada es el $\log K_{Bi(Tar)_2}^{Bi,2Tar}$, proporciona el valor del $\log K_{Bi(Tar)_2^{OH}}^{Bi(Tar)_2^{OH},-H}$:

$$\log K_{Bi(Tar)_2^{OH}}^{Bi(Tar)_2^{OH},-H} = -3,68$$

Asímismo la abscisa del punto de corte de las tangentes a la curva de pendientes (+1) y (+2) será igual al $\log K_{Bi(Tar)_2^{(OH)_2}}^{Bi(Tar)_2^{(OH)_2},-H}$:

$$\log K_{Bi(Tar)_2^{(OH)_2}}^{Bi(Tar)_2^{(OH)_2},-H} = -4,70$$

Como ya se comentó en la parte teórica, el método gráfico de determinación de constantes, basado en la extrapolación de las tangentes a la curva de pendiente entera, no da valores correctos más que si la diferencia entre dos constantes sucesivas es suficientemente grande. Si esto no es así, los re-

sultados obtenidos deben corregirse mediante correcciones de tipo gráfico.

Como puede apreciarse en la figura 98, la parte horizontal de la curva no es muy amplia, ya que en esa zona de pH - una pequeña fracción del complejo $\text{Bi}(\text{Tar})_2$ existe en las formas protonadas e hidroxiladas. Por lo tanto, vamos a aplicar estas correcciones al complejo aquí estudiado.

La diferencia entre las abscisas de los puntos A y B - de la figura 98 es igual a:

$$\Delta\text{pH}_{AB} = \text{pH}_B - \text{pH}_A = 3,68 - 2,75 = 0,93$$

Llevando este valor de ΔpH a la tabla I observamos - que le corresponde un valor del $\log \alpha_{\text{Bi}(\text{Tar})_2(\text{H},\text{OH})} = 0,23$, lo que significa que:

$$\log K_{\text{Bi}(\text{Tar})_2}^{\text{Bi},2\text{Tar}}(\text{corregida}) = 11,91 - 0,23 = 11,68$$

El valor de $\log K_{\text{Bi}(\text{Tar})_2}^{\text{Bi}(\text{Tar})_2,\text{H}}$ corregido será pues de:

$$\log K_{\text{Bi}(\text{Tar})_2}^{\text{Bi}(\text{Tar})_2,\text{H}}(\text{corregido}) = 2,75 + 0,23 = 2,98$$

La diferencia entre las abscisas de los puntos B y C - de la figura 98 es:

$$\Delta\text{pH}_{BC} = \text{pH}_C - \text{pH}_B = 1,02$$

y por consiguiente, a partir de la tabla I, se obtiene un valor del logaritmo del coeficiente $\alpha_{\text{Bi}(\text{Tar})_2(\text{OH})} = 0,21$.

Los valores corregidos de los logaritmos de las cons-

tantes de formación de los sucesivos complejos hidroxilados --
son, pues:

$$\log K_{\text{Bi(Tar)}_2\text{OH}}^{\text{Bi(Tar)}_2, -\text{H}} = -3,68 \pm 0,23 - 0,21 = -3,66$$

y

$$\log K_{\text{Bi(Tar)}_2(\text{OH})_2}^{\text{Bi(Tar)}_2\text{OH}, -\text{H}} = -4,70 \pm 0,21 = -4,49$$

La ecuación de la curva calculada según estos valores
es:

$$\Sigma_{1:2} = 11,68 \pm \log(1 + 10^{2,98} [\text{H}^+] + 10^{-3,66} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{-8,15} [\text{H}^+]^{-2}) =$$

$$= f(\text{pH})$$

ya que la suma $\left\{ \text{pBi} + 2 \log \alpha_{\text{Tar(H)}} + \log \left(\frac{[\text{BiTar}_2]'}{[\text{Tar}]^2} \right) \right\}$ es
también igual a $\left\{ \log K_{\text{Bi(Tar)}_2}^{\text{Bi, 2Tar}} + \log \alpha_{\text{Bi(Tar)}_2(\text{H, OH})} \right\}$.

Se han llevado a cabo cinco determinaciones consecuti-
vas de la constante $K_{\text{Bi(Tar)}_2}^{\text{Bi, 2Tar}}$, obteniéndose los siguientes re-
sultados:

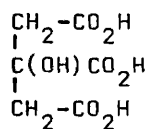
Serie nº	$\log K_{\text{Bi(Tar)}_2}^{\text{Bi, 2Tar}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	11,68				
2	11,76				
3	11,64	11,68	0,065	0,029	11,68 \pm 0,08
4	11,73				
5	11,60				

utilizando un coeficiente de STUDENT para un 95% de confianza --

(t = 2,776).

III.6.4.2.- Complejos Bi(III)- Acido Cítrico.

El ácido cítrico, cuya fórmula es:



tiene unos cologarismos de sus constantes de disociación a 25°C y $\mu = 0,1\text{M}$ con KNO_3 de (273):

2,79; 4,30; 5,65

con lo cual:

$$\alpha_{\text{Cit(H)}} = 1 + 10^{5,65} [\text{H}^+] + 10^{9,95} [\text{H}^+]^2 + 10^{12,74} [\text{H}^+]^3$$

No se dispone de ninguna referencia bibliográfica referente a los complejos de Bi(III) con citrato, por lo que no puede hacerse ninguna suposición, a priori, de las estequiometrías de los complejos que se formen. Por consiguiente, hemos comenzado por estudiar el posible complejo 1:1. Para ello se han escogido como concentraciones molares iniciales de catión y de ligando:

$$\frac{C_{\text{Bi}}}{C_{\text{Cit}}} = \frac{10^{-4}}{2 \cdot 10^{-4}} = \frac{1}{2}$$

La elección de la baja concentración inicial de Bi(III) es debida a que, al emplear un exceso pequeño de ligando, con ella se previene en parte la posibilidad de precipitación indeseada del catión, a valores de pH tales que no permitan el estudio del posible complejo en un intervalo de pH lo suficientemente amplio. Además, el desconocimiento del orden de estabilidad del complejo, aconseja también utilizar esa baja concentración de Bi(III) .

Neutralizando sucesivamente una disolución de este tipo y efectuando medidas conjuntas y sucesivas de potencial y de pH se han obtenido los resultados recogidos en la tabla CVIII.

En la figura 99 están representados los puntos experimentales de coordenadas $\Sigma_{1:1}$ y pH, siendo:

$$\Sigma_{1:1} = \text{pBi} + \log \alpha_{\text{Cit(H)}} + \log \left(\frac{[\text{BiCit}']}{[\text{Cit}']} \right)$$

El análisis de la curva definida por los puntos experimentales permite deducir la existencia de los complejos BiCit , BiCitOH y BiCit(OH)_2 .

La ordenada del mínimo de la curva $\Sigma_{1:1} = f(\text{pH})$ nos proporciona el valor de $\log K_{\text{Bi,Cit}}^{\text{Bi,Cit}}$, resultando ser:

$$\log K_{\text{Bi,Cit}}^{\text{Bi,Cit}} = 11,82$$

La abscisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (+1) con la recta paralela al eje de abscisas de ordenada 11,82, es igual al $\log K_{\text{BiCitOH}}^{\text{BiCit,-H}}$:

$$\log K_{\text{BiCitOH}}^{\text{BiCit,-H}} = -3,55$$

TABLA CVIII

Determinación de la constante de formación del complejo de estequiometría 1:1, Bi(III)-Acido Cítrico, mediante el método de RINGBOM-HARJU.

(50 ml de solución donde $C_{Bi}=10^{-4}M$, $C_{Cit}=2.10^{-4}M$, $\mu=0,1M$ con $--KNO_3$, $T = 25 \pm 1^{\circ}C$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pBi	$\log \alpha_{Cit(H)}$	$\log \left(\frac{[BiCit]'}{[Cit]'} \right)$	$\approx_{1:1}$
0,00	2,36	-40	6,05	5,80	-0,04	11,81
0,92	2,60	-52,5	6,68	5,16	-0,02	11,82
2,88	2,80	-62,5	7,18	4,65	-0,01	11,82
3,54	3,00	-72	7,65	4,17	0,00	11,82
3,96	3,20	-83	8,20	3,72	"	11,92
4,30	3,42	-95	8,80	3,25	"	12,05
4,52	3,64	-106,5	9,38	2,80	"	12,18
4,60	3,77	-113	9,70	2,56	"	12,26
4,72	4,02	-126	10,35	2,11	"	12,46
4,86	4,41	-144	11,25	1,51	"	12,76
4,94	4,65	-155	11,80	1,19	"	12,99
4,96	4,77	-159,5	12,03	1,05	"	13,08
5,00	5,05	-171	12,60	0,76	"	13,36
5,16	5,20	-176,5	12,88	0,62	"	13,50
5,36	5,41	-184	13,25	0,46	"	13,71
5,58	5,60	-190,5	13,58	0,34	"	13,92
5,84	5,80	-198	13,95	0,24	"	14,19
6,20	6,01	-206	14,35	0,16	"	14,51
6,54	6,20	-214,5	14,78	0,11	"	14,89
6,90	6,52	-228	15,45	0,06	"	15,51

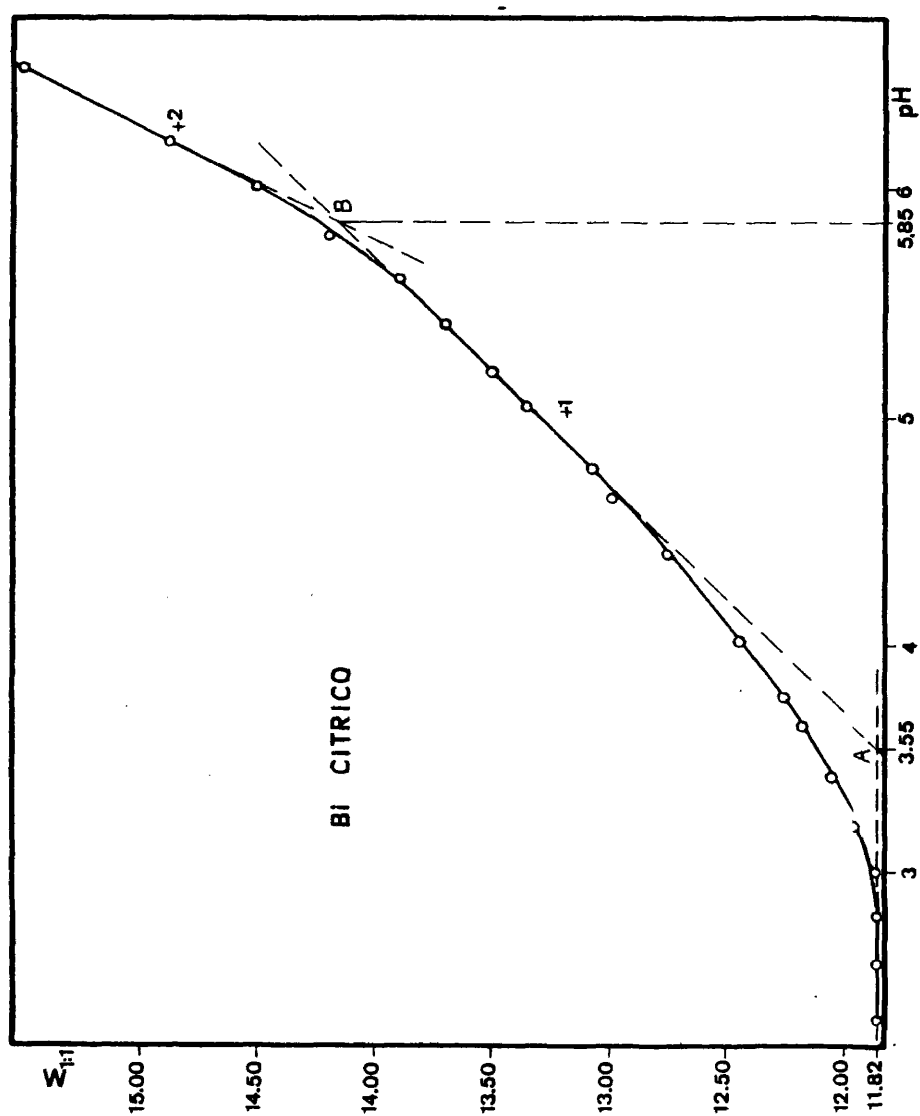


Fig.99.-Determinación de constantes de formación de complejos de estequiometría 1:1 $Bi(III)$ -Acido Cítrico a partir de medidas de pBi y de pH .

Por otra parte, la abscisa del punto de intersección - de las tangentes a la curva de pendientes (+1) y (+2) proporciona el $\log K_{\text{BiCit}(\text{OH})_2}^{\text{BiCitOH}, -\text{H}}$:

$$\log K_{\text{BiCit}(\text{OH})_2}^{\text{BiCitOH}, -\text{H}} = -5,85$$

Corrigiendo gráficamente estos valores, obtenidos directamente de la curva experimental $\Sigma_{1:1} = f(\text{pH})$, resulta finalmente:

$$\log K_{\text{BiCit}}^{\text{Bi}, \text{Cit}} = 11,82$$

$$\Delta \text{pH}_{\text{AB}} = \text{pH}_{\text{B}} - \text{pH}_{\text{A}} = 5,85 - 3,55 = 2,30$$

y entonces $\log \alpha_{\text{BiCit}(\text{OH})} = 0,06$.

Por consiguiente, los valores corregidos de los logaritmos de las constantes de formación de los sucesivos complejos ternarios hidroxilados son:

$$\log K_{\text{BiCitOH}(\text{corregido})}^{\text{BiCit}, -\text{H}} = -3,55 - 0,06 = -3,61$$

y

$$\log K_{\text{BiCit}(\text{OH})_2}^{\text{BiCitOH}, -\text{H}} = -5,85 + 0,06 = -5,79$$

La ecuación de la curva calculada según estos valores es:

$$\Sigma_{1:1} = 11,82 + \log(1 + 10^{-3,61} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{-9,40} [\text{H}^+]^{-2}) = f(\text{pH})$$

Cinco determinaciones consecutivas de la constante de estabilidad del complejo BiCit han arrojado los resultados siguientes:

Serie nº	$\log K_{\text{BiCit}}^{\text{Bi,Cit}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	11,82				
2	11,88				
3	11,70	11,83	0,103	0,046	$11,83 \pm 0,13$
4	11,97				
5	11,77				

con un factor t de STUDENT de 2,776 (95% de certidumbre).

Una vez estudiado el complejo de estequiometría 1:1, se ha pasado a considerar el posible complejo de estequiometría 1:2. Con este motivo se ha preparado una disolución conteniendo unas concentraciones molares iniciales:

$$\frac{C_{\text{Bi}}}{C_{\text{Cit}}} = \frac{10^{-4}}{10^{-2}} = \frac{1}{100}$$

midiendo, con el electrodo de gotas de amalgama de bismuto, su potencial a diferentes pH. Calculando en todo el intervalo de pH estudiado (2,10 hasta 6,52) el sumatorio:

$$\Sigma_{1:2} = p\text{Bi} + 2 \log \alpha_{\text{Cit(H)}} + \log \left(\frac{[\text{BiCit}_2]'}{[\text{Cit}]'^2} \right)$$

ha podido observarse que no es posible obtener una curva experimental $\Sigma_{1:2} = f(\text{pH})$ susceptible de proporcionar el valor de la constante buscada. En efecto, se obtiene una función $\Sigma_{1:2} = f(\text{pH})$ en la cual el $\log ([\text{BiCit}_2]'/[\text{Cit}]'^2)$ adopta valores muy elevados, y en una amplia zona de pH incluso toma va-

lôres imposibles, pues el cociente $\frac{[BiCit_2]'}{[Cit']^2}$ resulta negativo. Este hecho hace pensar que tal vez, aún con el gran exceso de complejante utilizado, no se formen complejos de estequiometría superior a la 1:1, lo cual puede comprobarse sin más que calculando el sumatorio:

$$\Sigma_{1:1} = pBi + \log \alpha_{Cit(H)} + \log \left(\frac{[BiCit]'}{[Cit']^2} \right)$$

teniendo en cuenta el exceso de ligando empleado en el cálculo del tercer sumando del segundo miembro. Realizadas estas operaciones, se comprobó que, efectivamente, se obtiene una curva --

$\Sigma_{1:1} = f(pH)$ de la que se deduce una constante de formación -- del complejo 1:1 idéntica a la conseguida con la relación de -- concentraciones molares $C_{Bi}/C_{Cit} = 1/2$.

Con objeto de comprobar definitivamente esta hipótesis se ha llevado a cabo una serie de medidas conjuntas de potencial y de pH, en una disolución formada por:

$$C_{Bi} = 10^{-4} M \quad ; \quad C_{Cit} = 4 \cdot 10^{-3} M$$

habiéndose obtenido los datos expuestos en la tabla CIX.

En la figura 100 se han representado los puntos de -- coordenadas $\Sigma_{1:1}$ y pH, obteniéndose una curva experimental de la que se deducen los valores de $\log K_{BiCit}^{Bi,Cit}$ y de $\log K_{BiCitOH}^{BiCit,-H}$:

$$\log K_{BiCit}^{Bi,Cit} = 11,80$$

$$\log K_{BiCitOH}^{BiCit,-H} = -3,55$$

TABLA CIX

Determinación potenciométrica mediante el método de -
RINGBOM-HARJU, utilizando un electrodo de gota colgante de ----
Bi(Hg), de la constante de formación del complejo 1:1, Bi(III)-
-Citrato.

(50 ml de solución donde $C_{Bi}=10^{-4}M$, $C_{Cit}=4.10^{-3}M$, $\mu=0,1M$ con --
 KNO_3 , $T = 25 \pm 1^{\circ}C$).

HNO_3 (ml)	pH	E(mV)	pBi	$\log \alpha_{Cit(H)}$	$\log \left(\frac{[BiCit]'}{[Cit]'} \right)$	\approx 1:1
0,00	5,13	-205	14,30	0,68	-1,59	13,39
0,26	5,00	-200	14,05	0,80	"	13,26
0,52	4,80	-192	13,65	1,01	"	13,07
0,80	4,59	-183	13,20	1,27	"	12,88
1,06	4,40	-174,5	12,78	1,52	"	12,71
1,34	4,21	-165,5	12,33	1,80	"	12,54
1,64	3,98	-154	11,75	2,18	"	12,34
1,92	3,78	-144	11,25	2,54	"	12,20
2,20	3,59	-134	10,75	2,90	"	12,06
2,46	3,40	-124	10,25	3,29	"	11,95
2,76	3,21	-114,5	9,78	3,69	"	11,88
3,10	3,02	-104	9,25	4,13	"	11,79
3,56	2,81	-94	8,75	4,63	"	11,79
4,16	2,59	-83	8,20	5,19	"	11,80
4,84	2,40	-73	7,70	5,69	"	11,80
5,76	2,19	-62	7,15	6,27	"	11,83
KOH						
(ml)						
1,80	5,41	-215	14,80	0,46	"	13,67
2,80	5,61	-221,5	15,13	0,33	"	13,87
3,80	5,81	-228	15,45	0,23	"	14,09
4,66	6,00	-233,5	15,73	0,16	"	14,29
5,44	6,22	-240	16,05	0,10	"	14,56
5,98	6,41	-245	16,30	0,07	"	14,78
6,40	6,64	-252	16,65	0,04	"	15,10

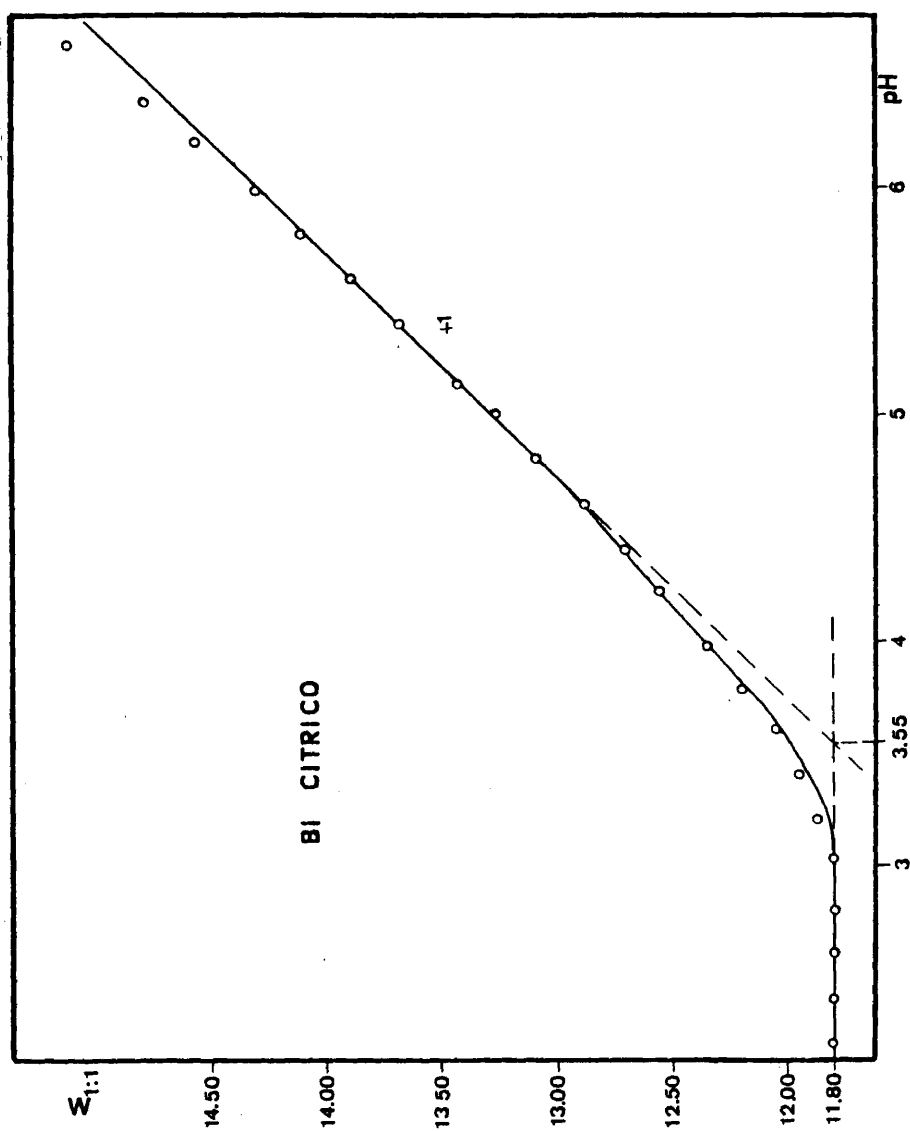


Fig.100.-Determinación por el método de RINGBOM-HARJU de la constante de estabilidad del complejo 1:1 --- Bi(III)-Citrato, donde $C_{Bi}/C_{Cit} = 1/40$.

Como puede apreciarse, se han obtenido unos valores - absolutamente idénticos a los determinados en la serie de medidas donde $C_{Bi}/C_{Cit} = 1/2$ (ver figura 99), lo que viene a demostrar que no se forman complejos de estequiometría 1:2, ni aún - trabajando con grandes excesos de ligando con respecto al catión metálico.

Por otra parte, comparando las curvas de las figuras 99 y 100 se observa que, trabajando con un gran exceso de complejante, no se obtienen puntos experimentales que definan una recta de pendiente (+2) en la zona de pH más básicos estudiada. Es decir, de la figura 100 se deduce la existencia de complejos BiCit y BiCitOH, pero no la del complejo BiCit(OH)₂, como también ocurre en la figura 99. Este último punto ha sido comprobado utilizando excesos de ácido cítrico con respecto a la concentración inicial de Bi(III) de 100, 20, 10 y 5 veces, además del - utilizado en la serie comentada que era de 40 veces. Esta discrepancia puede deberse al hecho de que operando con un exceso muy pequeño de ligando (el doble) con respecto al Bi(III), y - trabajando a los valores de pH más básicos que se han estudiado, pueda producirse una competencia de la reacción de complejación con reacciones de precipitación del catión metálico, lo que falsearía los valores del potencial medidos en esa zona de pH, y - por tanto también los valores del sumatorio $\sum_{1:1}$ en ese mismo rango. Esto hace que el valor dado anteriormente del $\log K_{BiCitOH, -H}$ no sea completamente fiable, y haya que tomarlo con las naturales reservas, por lo que no se incluirá en la tabla - final de las constantes determinadas.

III.6.4.3.- Complejos Bi(III)-Acido Malónico.

Los cologarismos de las constantes de disociación sucesivas del ácido malónico a 25°C y $\mu=0,1M$ (en medio KNO_3) son (265):

2,61; 5,27

luego:

$$\alpha_{\text{Mal(H)}} = 1 + 10^{5,27} [H^+] + 10^{7,88} [H^+]^2$$

Se ha realizado una primera serie de medidas de potencial y de pH en una solución que contenía $C_{\text{Bi}}/C_{\text{Mal}} = 10^{-4}M / 2 \cdot 10^{-4}M = 1/2$, para estudiar el posible complejo de estequiometría 1:1. De manera análoga a como ocurría con los complejos -- con ácido tartárico, los resultados obtenidos con esta serie de muestras muestran que no existe ninguna zona de pH donde el sumatorio $\Sigma_{1:1}$ adopte un valor constante, produciéndose precipitación a $pH > 3,8$. Los puntos $\Sigma_{1:1} = f(pH)$ que se pudieron calcular entre $pH = 2,0$ y $pH = 3,8$ no se ajustan a ningún tramo de la curva teórica, por lo que se concluye la imposibilidad de determinar la estabilidad de este hipotético complejo por el método empleado en esta Memoria.

Por consiguiente, a la vista de estos hechos, se han aplicado para este sistema los mismos planteamientos teóricos -- que se desarrollaron en el apartado III.6.4.1 para el sistema -- $Bi(III)$ -Tartárico, ocurriendo además que tampoco se ha podido -- encontrar ninguna referencia bibliográfica acerca de los posibles complejos $Bi(III)$ -Ácido malónico.

Con objeto de estudiar el posible complejo de este --- quiometría 1:2, se han efectuado medidas de potencial, con el --

electrodo de gota colgante de Bi(Hg), y de pH en una solución - donde:

$$C_{Bi} = 5 \cdot 10^{-5} M ; C_{Mal} = 10^{-2} M$$

y calculándose el sumatorio:

$$\Sigma_{1:2} = pBi + 2 \log \alpha_{Mal(H)} + \log \left(\frac{[BiMal_2]'}{[Mal']^2} \right)$$

en el cual:

$$\log \left(\frac{[BiMal_2]'}{[Mal']^2} \right) = \log \left(\frac{\frac{V_i}{V_t} C_{Bi} - [Bi']}{\left[\frac{V_i}{V_t} C_{Mal} - 2 \left(\frac{V_i}{V_t} C_{Bi} - [Bi'] \right) \right]^2} \right)$$

siguiendo un razonamiento análogo al realizado en el ya mencionado apartado III.6.4.1.

Los resultados obtenidos de este modo se han recopilado en la tabla CX. Como puede observarse en dicha tabla, a pesar de utilizar un gran exceso de ligando con respecto a la concentración total de Bi(III), la formación del complejo no se hace perceptible por el método empleado hasta pH = 2,50, lo que indica la débil estabilidad condicional del complejo estudiado.

Los puntos experimentales de coordenadas $\Sigma_{1:2}$ y pH - se han representado en la figura 101. Del análisis de la curva formada se deduce que

$$\log K_{Bi(Mal)_2}^{Bi,2Mal} = 11,25$$

y considerando los puntos de intersección de las tangentes a la

TABLA CX

Determinación potenciométrica de la constante de formación del complejo 1:2, Bi(III)-Acido Malónico, a partir de medidas sucesivas de potencial y de pH.

(50 ml de solución donde $C_{Bi} = 5 \cdot 10^{-5} M$, $C_{Mal} = 10^{-2} M$, $\mu = 0,1 M$ con $--KNO_3$, $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pBi	$2 \log \alpha_{Mal(H)}$	$\log \left(\frac{\overline{L}^{-}(BiMal_2)' - 7}{\overline{L}^{-}Mal' - 7^2} \right)$	$\Sigma_{1:2}$
3,92	2,12	-16	4,85	7,52	imp.	-
5,40	2,30	-21	5,10	6,91	"	-
6,68	2,50	-30,5	5,58	6,26	-0,58	11,26
7,76	2,72	-39,5	6,03	5,60	-0,39	11,24
8,52	2,90	-48	6,45	5,10	-0,31	11,24
9,18	3,11	-58	6,95	4,56	-0,26	11,25
9,64	3,29	-66,5	7,38	4,13	-0,24	11,26
10,00	3,49	-76	7,85	3,68	-0,23	11,30
10,26	3,69	-86	8,35	3,25	-0,22	11,38
10,56	3,96	-99	9,00	2,70	-0,21	11,49
10,74	4,09	-105,5	9,33	2,44	-0,21	11,56
10,94	4,29	-114,5	9,78	2,06	-0,21	11,63
11,24	4,50	-124,5	10,28	1,69	-0,20	11,77
11,64	4,72	-135	10,80	1,32	-0,20	11,92
12,04	4,91	-144	11,25	1,03	-0,20	12,08
12,58	5,13	-153,5	11,73	0,75	-0,19	12,29
13,24	5,40	-165,5	12,33	0,48	-0,19	12,62
13,78	5,63	-175	12,80	0,31	-0,19	12,92
14,10	5,84	-184,5	13,28	0,21	-0,18	13,31
14,26	6,05	-194	13,75	0,13	-0,18	13,70
14,56	6,41	-210,5	14,58	0,06	-0,18	14,46

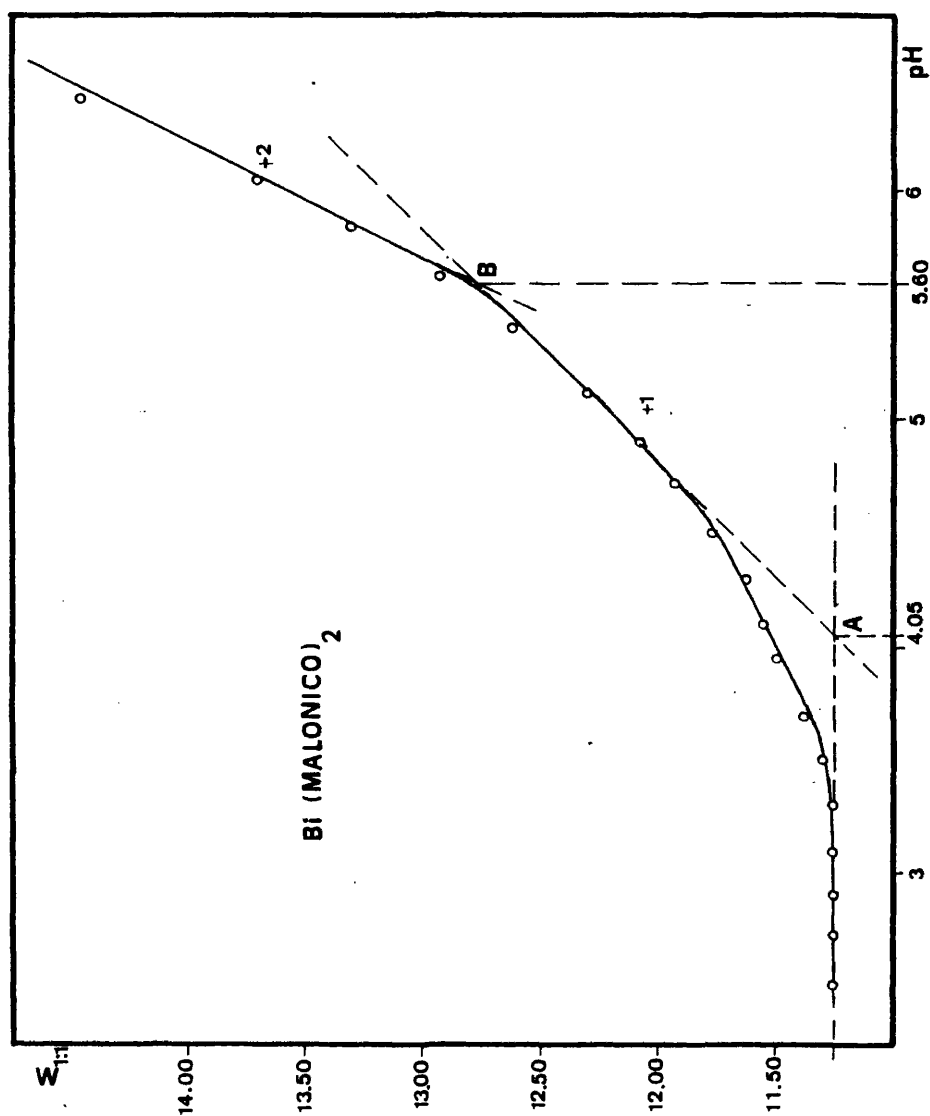


Fig.101.- Determinación de las constantes de formación de complejos $\text{Bi(III)-(Malónico)}_2$ mediante medidas de potencial y de pH

curva de pendientes enteras con la paralela al eje de abscisas - de ordenada 11,25, y entre sí, se tiene que:

$$\log K_{\text{Bi(Mal)}_2\text{OH}}^{\text{Bi(Mal)}_2, -\text{H}} = -4,05$$

y

$$\log K_{\text{Bi(Mal)}_2(\text{OH})_2}^{\text{Bi(Mal)}_2\text{OH}, -\text{H}} = -5,60$$

Si se corrigen gráficamente estos valores, mediante - el tipo de correcciones explicado en la parte teórica, resulta finalmente:

$$\log K_{\text{Bi(Mal)}_2}^{\text{Bi, 2Mal}} = 11,25$$

$$\Delta \text{pH}_{\text{AB}} = \text{pH}_{\text{B}} - \text{pH}_{\text{A}} = 5,60 - 4,05 = 1,55$$

y por consiguiente, a esa diferencia de pH, le corresponde un - valor de $\log \alpha_{\text{Bi(Mal)}_2(\text{H}, \text{OH})} = 0,13$, según la tabla I. Por lo tanto:

$$\log K_{\text{Bi(Mal)}_2\text{OH}}^{\text{Bi(Mal)}_2, -\text{H}} (\text{corregido}) = -4,05 - 0,13 = -4,18$$

y

$$\log K_{\text{Bi(Mal)}_2(\text{OH})_2}^{\text{Bi(Mal)}_2\text{OH}, -\text{H}} (\text{corregido}) = -5,60 + 0,13 = -5,47$$

La ecuación de la curva calculada según estos valores es:

$$\Sigma_{1:2} = 11,25 \pm \log(1 \pm 10^{-4,18} [\text{H}^+]^{-1} \pm 10^{-9,65} [\text{H}^+]^{-2}) = f(\text{pH})$$

donde:

$$\Sigma_{1:2} = \text{pBi} + 2 \log \alpha_{\text{Mal(H)}} + \log \left(\frac{[\text{BiMal}_2]'}{[\text{Mal}']^2} \right)$$

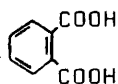
Cinco determinaciones sucesivas de la constante de -- formación del complejo $\text{Bi}(\text{Mal})_2$ han proporcionado los siguientes resultados:

Serie nº	$\log K_{\text{Bi}(\text{Mal})_2}^{\text{Bi}, 2\text{Mal}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	11,25				
2	11,20				
3	11,38	11,25	0,081	0,036	$11,25 \pm 0,10$
4	11,23				
5	11,17				

empleando un factor t de STUDENT para un 95% de confianza ($t = 2,776$).

III.6.4.4.- Complejos Bi(III)-Acido Ftálico.

Este ácido tiene como fórmula:



y sus valores de pK de disociación son a 25°C y fuerza iónica -- 0,1M (274):

2,91; 5,13

por lo que el coeficiente $\alpha_{\text{Fta(H)}}$ se calculará, para cada valor del pH, a partir de la ecuación:

$$\alpha_{\text{Fta(H)}} = 1 + 10^{5,13} [\text{H}^+] + 10^{8,04} [\text{H}^+]^2$$

En primer lugar, se ha intentado determinar la constante de formación del complejo de estequiometría 1:1, Bi(III)-Acido Ftálico. Para ello se han realizado medidas conjuntas y sucesivas de potencial y de pH en una disolución conteniendo:

$$\frac{C_{\text{Bi}}}{C_{\text{Fta}}} = \frac{10^{-4}}{2 \cdot 10^{-4}} = \frac{1}{2}$$

obteniéndose una serie de valores de $\Sigma_{1:1} = \text{pBi} + \log \alpha_{\text{Fta(H)}} + \log ([\text{BiFta}'] / [\text{Fta}'])$ que no definían, en ninguna zona de pH, un tramo susceptible de ser explotado por el método gráfico empleado por nosotros, y donde el término $\log ([\text{BiFta}'] / [\text{Fta}'])$ adopta valores bastante grandes, lo que indica la pequeña estabilidad del posible complejo 1:1 (en el supuesto de que se formara en el tramo de pH estudiado). Por lo tanto, de manera idéntica a como ya se ha procedido en el caso de los sistemas Bi(III)-Tartárico y Bi(III)-Malónico, se ha pasado a estudiar el posible complejo de estequiometría 1:2, aplicando las mismas hipótesis que se utilizaron en el caso de los sistemas mencionados anteriormente.

Las concentraciones molares iniciales empleadas en esta ocasión han sido:

700

$$\frac{C_{Bi}}{C_{Fta}} = \frac{10^{-4}}{10^{-2}}$$

Valorando esta disolución con KOH 0,1M, y midiendo el potencial con el electrodo de Bi(Hg), a diferentes pH, se han obtenido los resultados consignados en la tabla CXI.

En la figura 102 se han representado los puntos experimentales de coordenadas $\Sigma_{1:2}$ y pH, donde:

$$\Sigma_{1:2} = pBi + 2 \log \alpha_{Fta(H)} + \log \left(\frac{[BiFta_2]'}{[Fta']^2} \right)$$

La ordenada del mínimo de la curva experimental es -- igual al $\log K_{Bi(Fta)_2}^{Bi, 2Fta}$:

$$\log K_{Bi(Fta)_2}^{Bi, 2Fta} = 12,46$$

La abscisa del punto de intersección de la tangente a la curva de pendiente (+1) con la paralela al eje de abscisas -- que pasa por el mínimo de la curva, proporciona el valor del -- $\log K_{Bi(Fta)_2OH}^{Bi(Fta)_2, -H}$:

$$\log K_{Bi(Fta)_2OH}^{Bi(Fta)_2, -H} = -4,35$$

Del mismo modo, la abscisa del punto de intersección -- de la tangente a la curva de pendiente (+2) con la tangente de pendiente (+1), es igual al $\log K_{Bi(Fta)_2(OH)_2}^{Bi(Fta)_2OH, -H}$:

$$\log K_{Bi(Fta)_2(OH)_2}^{Bi(Fta)_2OH, -H} = -5,35$$

TABLA CXI

Determinación potenciométrica por el método de RING--
BOM-HARJU de la constante de estabilidad del complejo 1:2, ----
Bi(III)-Acido Ftálico.

(50 ml de solución donde $C_{Bi}=10^{-4}M$, $C_{Fta}=10^{-2}M$, $\mu=0,1M$ con ---
 KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pBi	$2\log \alpha_{Fta(H)}$	$\log\left(\frac{[BiFta_2]'}{[Fta']^2}\right)$	$\approx_{1:2}$
0,00	2,68	-58	6,95	5,76	0,01	12,72
1,30	2,90	-69	7,50	5,07	0,03	12,60
2,18	3,12	-79	8,00	4,44	0,03	12,47
2,84	3,32	-89	8,50	3,92	0,04	12,46
3,38	3,49	-97	8,90	3,50	0,05	12,45
3,80	3,70	-106,5	9,38	3,02	0,05	12,45
4,20	3,89	-115	9,80	2,61	0,05	12,46
4,64	4,12	-126	10,35	2,15	0,06	12,56
5,00	4,29	-133	10,70	1,83	0,06	12,59
5,88	4,64	-148	11,45	1,24	0,07	12,76
6,60	4,88	-159	12,00	0,89	0,07	12,96
7,26	5,08	-168	12,45	0,65	0,08	13,18
7,88	5,28	-177	12,90	0,46	0,08	13,44
8,46	5,52	-187,5	13,43	0,30	0,09	13,82
8,84	5,70	-196	13,85	0,21	0,09	14,15
9,18	5,96	-208	14,45	0,12	0,09	14,66

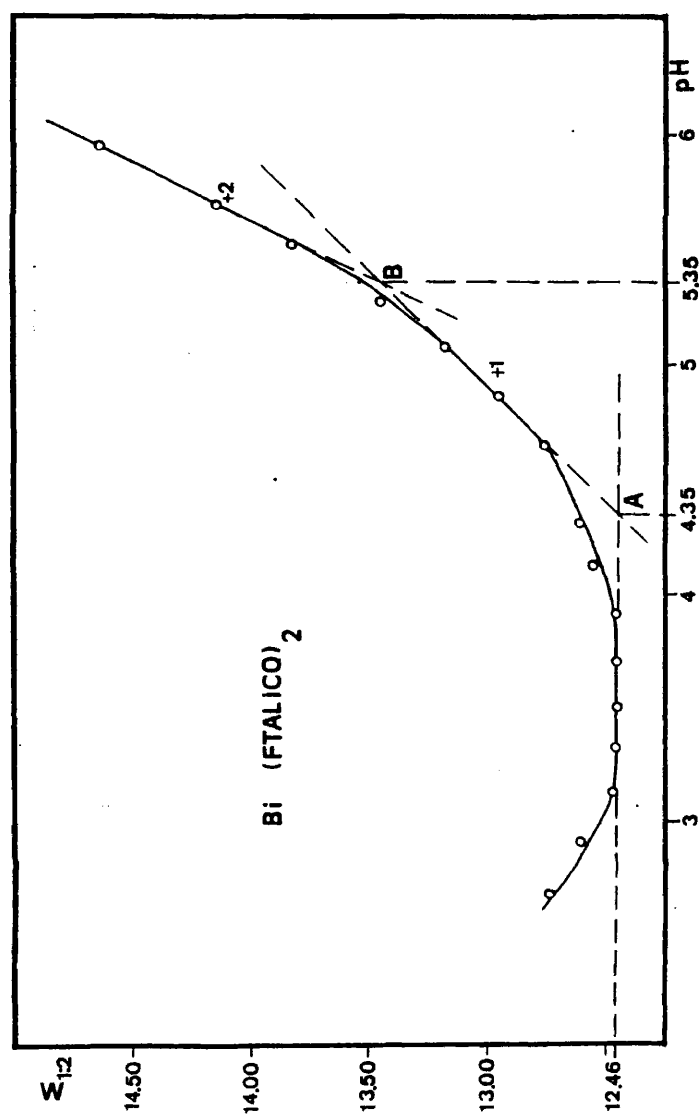


Fig.102.-Determinación de constantes de estabilidad de complejos de estequiometría 1:2 Bi(III)-Acido Ftálico a partir de medidas de $p\text{Bi}$ y de $p\text{H}$.

Aplicando a este sistema las correcciones gráficas, - analizadas en la parte teórica, resulta finalmente:

$$\log K_{\text{Bi(Fta)}_2}^{\text{Bi,2Fta}} = 12,46$$

$$\Delta \text{pH}_{AB} = \text{pH}_B - \text{pH}_A = 5,35 - 4,35 = 1,00$$

llevando este valor de ΔpH a la tabla I se obtiene un valor del $\log K_{\text{Bi(Fta)}_2(\text{OH})}^{\text{Bi(Fta)}_2, -\text{H}} = 0,21$, y por consiguiente:

$$\log K_{\text{Bi(Fta)}_2\text{OH}}^{\text{Bi(Fta)}_2, -\text{H}} (\text{corregido}) = -4,35 - 0,21 = -4,56$$

y

$$\log K_{\text{Bi(Fta)}_2(\text{OH})_2}^{\text{Bi(Fta)}_2\text{OH}, -\text{H}} (\text{corregido}) = -5,35 \pm 0,21 = -5,14$$

La ecuación de la curva calculada según estos valores es:

$$\mathcal{M}_{1:2} = 12,46 + \log(1 + 10^{-4,56} [\text{H}^+]^{-1} + 10^{-9,70} [\text{H}^+]^{-2}) = f(\text{pH})$$

Los resultados obtenidos en cinco determinaciones consecutivas de la constante $K_{\text{Bi(Fta)}_2}^{\text{Bi,2Fta}}$ han sido:

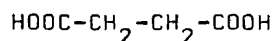
Serie nº	$\log K_{\text{Bi(Fta)}_2}^{\text{Bi,2Fta}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot S_m$
1	12,46				
2	12,40				
3	12,57	12,46	0,066	0,029	$12,46 \pm 0,08$
4	12,45				

Serie nº	$\log K_{\text{Bi(Fta)}_2}^{\text{Bi,2Fta}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t \cdot S_m$
5	12,42	12,46	0,066	0,029	$12,46 \pm 1,08$

con un factor de STUDENT para un 95% de confianza ($t = 2,776$).

III.6.4.5.- Complejos Bi(III)-Acido Succínico.

El ácido succínico (o ácido butanodioico):



posee unas constantes de disociación sucesivas (sus cologaritmos) de (274):

$$4,05; 4,88$$

y por tanto:

$$\alpha_{\text{Succ(H)}} = 1 + 10^{4,88} [\text{H}^+] + 10^{8,93} [\text{H}^+]^2$$

Del mismo modo a como ocurrió con los complejantes anteriores, se intentó estudiar en primer lugar el complejo de estequiometría 1:1, a partir de medidas de potencial y de pH en una disolución donde $C_{\text{Bi}}/C_{\text{Succ}} = 1/2$ y $C_{\text{Bi}} = 10^{-4}\text{M}$. Los valores de $\Sigma_{1:1}$, siendo:

$$\Sigma_{1:1} = p\text{Bi} + \log \alpha_{\text{Succ(H)}} + \log \left(\frac{[\text{BiSucc}']}{[\text{Succ}']} \right)$$

tampoco definían una curva experimental útil para determinar la

constante buscada, en ninguna zona de pH, por lo que se adoptaron las mismas aproximaciones teóricas que se explicaron con detalle en el caso del sistema Bi(III)-Acido Tartárico, y que posteriormente se han aplicado al resto de los sistemas estudiados donde no ha sido posible calcular la constante del complejo 1:1.

Por lo tanto se ha pasado a estudiar el posible complejo de estequiometría 1:2, mediante el tratamiento potenciométrico utilizado por nosotros de una disolución donde:

$$\frac{C_{Bi}}{C_{Succ}} = \frac{10^{-4}}{10^{-2}}$$

Los resultados experimentales, y los parámetros calculados a partir de ellos, obtenidos durante la neutralización progresiva de esta disolución se han expuesto en la tabla CXII.

Los puntos experimentales de coordenadas $\Sigma_{1:2}$ y pH se han representado en la figura 103, siendo:

$$\Sigma_{1:2} = pBi + 2 \log \alpha_{Succ(H)} + \log \left(\frac{[BiSucc_2]^-}{[Succ']^2} \right)$$

y donde el sumando $\log \left(\frac{[BiSucc_2]^-}{[Succ']^2} \right)$ se ha calculado mediante la expresión:

$$\log \left(\frac{[BiSucc_2]^-}{[Succ']^2} \right) = \log \left(\frac{\frac{V_i}{V_t} C_{Bi} - [Bi']^-}{\left[\frac{V_i}{V_t} C_{Succ} - 2 \left(\frac{V_i}{V_t} C_{Bi} - [Bi']^- \right) \right]^2} \right)$$

Del análisis de la curva experimental obtenida se deduce la existencia de los complejos $Bi(Succ)_2$, $Bi(Succ)_2H$, $Bi(Succ)_2H_2$, $Bi(Succ)_2OH$ y $Bi(Succ)_2(OH)_2$.

TABLA CXII

Determinación de la constante de estabilidad del complejo 1:2, Bi(III)-Acido Succínico, mediante medidas de potencial y de pH.

(50 ml de solución donde $C_{Bi}=10^{-4}M$, $C_{Succ}=10^{-2}M$, $\mu=0,1M$ con --- KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ C$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pBi	$2\log \alpha_{Succ(H)}$	$\log\left(\frac{[BiSucc_2]^-}{[Succ']^2}\right)$	$\approx_{1:2}$
1,70	2,11	-14,5	4,78	9,43	-0,55	13,66
3,02	2,31	-19,5	5,03	8,64	-0,38	13,29
3,92	2,51	-26,5	5,38	7,84	-0,19	13,03
4,54	2,71	-35	5,80	7,06	-0,07	12,80
5,00	2,90	-44	6,25	6,32	0,00	12,57
5,40	3,10	-54,5	6,78	5,55	0,03	12,36
5,80	3,29	-65,5	7,33	4,84	0,05	12,22
6,30	3,51	-77,5	7,93	4,05	0,06	12,04
6,82	3,72	-89	8,50	3,33	0,07	11,90
7,34	3,89	-98,5	8,98	2,79	0,08	11,85
8,04	4,11	-111	9,60	2,16	0,08	11,84
8,72	4,30	-120,5	10,08	1,68	0,09	11,85
9,42	4,52	-131	10,60	1,22	0,09	11,91
10,00	4,71	-140	11,05	0,90	0,10	12,05
10,64	4,90	-149	11,50	0,64	0,10	12,24
11,36	5,10	-158,5	11,98	0,44	0,11	12,53
12,08	5,35	-168,5	12,48	0,26	0,11	12,85
12,54	5,52	-175,5	12,83	0,18	0,11	13,12
13,00	5,71	-183,5	13,23	0,12	0,12	13,47
13,38	5,92	-193	13,70	0,08	0,12	13,90

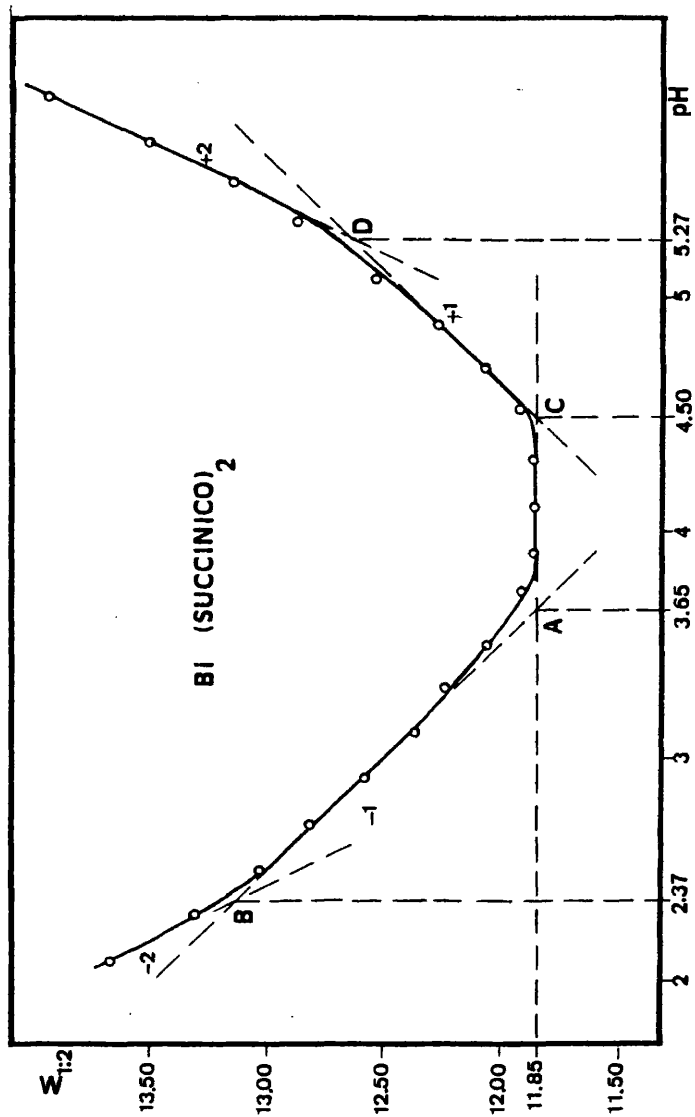


Fig 103.-Determinación de constantes de estabilidad de complejos

$\text{Bi(III)-(Succínico)}_2$ mediante medidas de potencial y de pH.

La ordenada del mínimo de la curva es igual a $\log K_{Bi(Succ)_2}^{Bi,2Succ}$:

$$\log K_{Bi(Succ)_2}^{Bi,2Succ} = 11,85$$

Considerando las abcisas de los puntos de corte de las distintas tangentes a la curva con pendiente entera con la recta paralela al eje de abcisas de ordenada 11,85, y de los puntos de intersección de las diferentes tangentes de cada una de las ramas ascendentes de la curva entre sí, resultan los siguientes valores obtenidos por lectura directa de los complejos ácidos y básicos asociados al complejo principal:

$$\begin{aligned} \log K_{Bi(Succ)_2H}^{Bi(Succ)_2,H} &= 3,65 \\ \log K_{Bi(Succ)_2H_2}^{Bi(Succ)_2H,H} &= 2,37 \\ \log K_{Bi(Succ)_2OH}^{Bi(Succ)_2,-H} &= -4,50 \\ \log K_{Bi(Succ)_2(OH)_2}^{Bi(Succ)_2OH,-H} &= -5,27 \end{aligned}$$

Como puede apreciarse en la figura 103, la parte horizontal de la curva experimental obtenida no es muy amplia, ya que, en ese rango de pH, una pequeña fracción del complejo de bismuto está en las formas protonadas e hidroxiladas. El valor de $\log K_{Bi(Succ)_2}^{Bi,2Succ}$ es probablemente un poco menor que el mínimo de dicha curva $\sum_{1:2} = f(pH)$. Por otra parte, los valores de los logaritmos de las constantes de formación de los complejos ácidos y básicos sucesivos están muy próximos los unos de los -

otros. Por lo tanto, es necesario corregir por el método gráfico expuesto en el apartado II.2.1.2.2. los valores obtenidos -- por lectura directa. Tenemos que:

$$\Delta pH_{AC} = pH_C - pH_A = 4,50 - 3,65 = 0,85$$

Llevando este valor de ΔpH a la tabla I, se observa que le corresponde un valor del $\log \alpha_{Bi(Succ)_2(H,OH)} = 0,24$, -- lo que significa que:

$$\log K_{Bi(Succ)_2}^{Bi,2Succ} \text{ (corregido)} = 11,85 - 0,24 = 11,61$$

La diferencia de pH entre los puntos A y B de la figura 103 es:

$$\Delta pH_{BA} = pH_A - pH_B = 3,65 - 2,37 = 1,28$$

y por lo tanto, el valor del coeficiente $\alpha_{Bi(Succ)_2(H)}$ es, para ese ΔpH :

$$\log \alpha_{Bi(Succ)_2(H)} = 0,16$$

Los valores corregidos de las constantes de formación de los sucesivos complejos protonados resultan ser, pues:

$$\log K_{Bi(Succ)_2H}^{Bi(Succ)_2,H} = 3,65 + 0,24 - 0,16 = 3,73$$

y

$$\log K_{Bi(Succ)_2H_2}^{Bi(Succ)_2H,H} = 2,37 + 0,16 = 2,53$$

La diferencia entre las abscisas de los puntos C y D - de la figura 103 es:

$$\Delta \text{pH}_{DC} = \text{pH}_D - \text{pH}_C = 5,27 - 4,50 = 0,77$$

correspondiendo a ese ΔpH un valor del logaritmo del coeficiente $\alpha_{\text{Bi}(\text{Succ})_2(\text{OH})}$ de 0,26.

Los valores corregidos de los logaritmos de las constantes de formación de los sucesivos complejos hidroxilados son entonces:

$$\log K_{\text{Bi}(\text{Succ})_2\text{OH}}^{\text{Bi}(\text{Succ})_2, -\text{H}} = -4,50 + 0,24 - 0,26 = -4,52$$

y

$$\log K_{\text{Bi}(\text{Succ})_2(\text{OH})_2}^{\text{Bi}(\text{Succ})_2\text{OH}, -\text{H}} = -5,27 + 0,26 = -5,01$$

La ecuación de la curva calculada según estos valores es:

$$\begin{aligned} \Sigma_{1:2} = & 11,61 + \log(1 + 10^{3,73} [\text{H}^+] + 10^{6,26} [\text{H}^+]^2 + 10^{-4,52} [\text{H}^+]^{-1} + \\ & + 10^{-9,53} [\text{H}^+]^{-2}) = f(\text{pH}) \end{aligned}$$

puesto que:

$$\begin{aligned} \Sigma_{1:2} &= \text{pBi} + 2 \log \alpha_{\text{Succ}(\text{H})} + \log \left(\frac{[\text{BiSucc}_2]'}{[\text{Succ}]^2} \right) = \\ &= \log K_{\text{Bi}(\text{Succ})_2}^{\text{Bi}, 2\text{Succ}} + \log \alpha_{\text{Bi}(\text{Succ})_2(\text{H}, \text{OH})} \end{aligned}$$

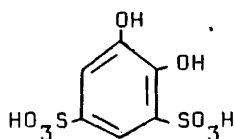
Se han llevado a cabo cinco determinaciones consecutivas de la constante $K_{\text{Bi(III)Succ}_2}^{\text{Bi,2Succ}}$, obteniéndose los resultados siguientes:

Serie nº	$\log K_{\text{Bi(III)Succ}_2}^{\text{Bi,2Succ}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	11,61				
2	11,53				
3	11,50	11,61	0,094	0,042	$11,61 \pm 0,12$
4	11,66				
5	11,73				

utilizando un coeficiente de STUDENT para un 95% de confianza - ($t = 2,776$).

III.6.4.6.- Complejos Bi(III)-Tirón.

En este apartado vamos a estudiar los complejos que forma el catión Bi(III) con un tipo diferente de ácido orgánico a los vistos hasta aquí. En efecto, hasta ahora todos los complejantes que hemos tratado en este capítulo eran ácidos carboxílicos, mientras que a continuación estudiaremos un ácido disulfónico, concretamente el ácido catecol-3,5-disulfónico conocido con el nombre de Tirón. Su fórmula es:



Los cologarismos de sus constantes de disociación sucesivas a 25°C y fuerza iónica 0,10M con KNO_3 son (275):

7,60; 12,60

y por tanto, los valores de $\alpha_{\text{Tirón(H)}}$ se calcularán mediante la expresión:

$$\alpha_{\text{Ti(H)}} = 1 + 10^{12,60} [\text{H}^+] + 10^{20,20} [\text{H}^+]^2$$

En primer lugar se han realizado medidas de pBi, con el electrodo de gota colgante de Bi(Hg), a diferentes pH, en una disolución donde:

$$\frac{C_{\text{Bi}}}{C_{\text{Tirón}}} = \frac{10^{-4}}{2 \cdot 10^{-4}} = \frac{1}{2}$$

con objeto de tratar de estudiar el posible complejo de este---quiometría 1:1, y en la cual C_{Bi} es así de baja por los mismos motivos que se explicaron en el caso de los complejos Bi(III)--Citrató. Neutralizando esta disolución con KOH y midiendo el potencial para distintos valores de pH se han obtenido los resultados recogidos en la tabla CXIII.

Los puntos experimentales de coordenadas $\Sigma_{1:1}$ y pH se han representado en la figura 104, siendo:

$$\Sigma_{1:1} = \text{pBi} + \log \alpha_{\text{Ti(H)}} + \log \left(\frac{[\text{BiTi}']}{[\text{Ti}']} \right)$$

La ordenada del tramo de la curva experimental paralelo al eje de abscisas es igual al $\log K_{\text{BiTi}}^{\text{Bi,Ti}}$:

$$\log K_{\text{BiTi}}^{\text{Bi,Ti}} = 21,87$$

TABLA CXIII

Determinación potenciométrica por el método de RING-BOM-HARJU de la constante de estabilidad del complejo 1:1, --- Bi(III)-Tirón.
 (50 ml de solución donde $C_{\text{Bi}}=10^{-4}\text{M}$, $C_{\text{Tirón}}=2\cdot 10^{-4}\text{M}$, $\mu=0,1\text{M}$ con KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pBi	$\log \alpha_{\text{Ti(H)}}$	$\log \left(\frac{[\text{BiTi}]'}{[\text{Ti}']} \right)$	$\Sigma_{1:1}$
3,92	2,11	-40,5	6,08	15,98	-0,03	22,03
5,42	2,32	-47	6,40	15,56	-0,02	21,94
6,44	2,51	-53,5	6,73	15,18	-0,02	21,89
7,10	2,75	-62,5	7,18	14,70	-0,01	21,87
7,44	2,91	-69	7,50	14,38	-0,01	21,87
7,70	3,14	-78	7,95	13,92	0,00	21,87
7,90	3,34	-86	8,35	13,52	"	21,87
7,98	3,51	-93	8,70	13,18	"	21,88
8,06	3,80	-105	9,30	12,60	"	21,90
8,46	4,01	-115	9,80	12,18	"	21,98
8,76	4,27	-126,5	10,38	11,66	"	22,04
9,00	4,62	-144	11,25	10,96	"	22,21
9,20	4,78	-152,5	11,68	10,64	"	22,32
9,30	5,05	-167	12,40	10,10	"	22,50
9,40	5,37	-184	13,25	9,46	"	22,71
9,50	5,70	-202	14,15	8,81	"	22,96
9,58	6,03	-220,5	15,08	8,15	"	23,23

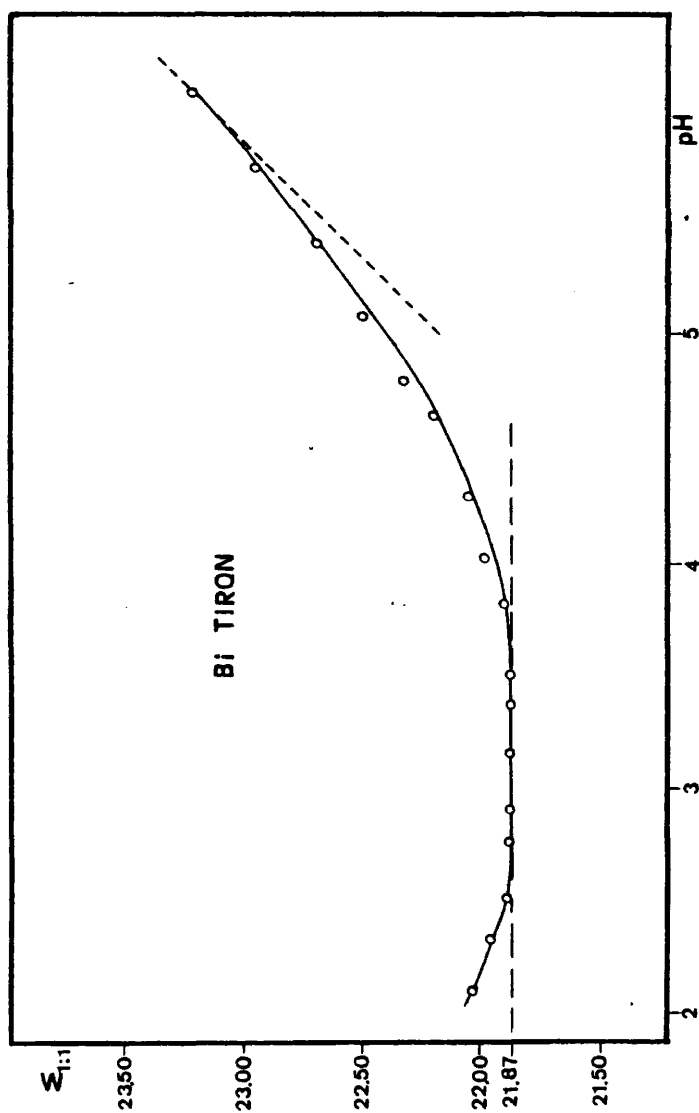


Fig. 104.-Determinación potenciométrica de la constante de estabilidad del complejo 1:1, Bi(III)-Tiron, donde $C_{Bi}/C_{Ti}=1/2$.

Si bien la existencia de una rama ascendente, a los valores de pH más altos estudiados, en dicha curva $\Sigma_{1:1}=f(\text{pH})$, parece indicar la formación de un complejo ternario básico ---- BiTiOH , no se han podido obtener los suficientes puntos experimentales en todo el intervalo de pH estudiado como para asegurarlo con la suficiente certeza, por lo que la tangente a la -- curva de pendiente (+1) se ha dibujado en la figura 104 con trazo punteado. Si se realizan medidas de potencial a valores de -- pH superiores a los efectuados se obtienen valores de $\Sigma_{1:1}$ por debajo de dicha tangente, y por otra parte no tienen suficiente significado, pues a esos pH puede producirse una reacción competitiva de precipitación del catión. Por lo tanto se ha decidido no considerar la formación de ese posible complejo hidroxilado.

Cinco determinaciones consecutivas de la constante de formación $K_{\text{Bi,Ti}}^{\text{Bi,Ti}}$ han dado los siguientes resultados:

Serie nº	$\log K_{\text{Bi,Ti}}^{\text{Bi,Ti}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	21,87				
2	21,96				
3	21,90	21,87	0,070	0,031	$21,87 \pm 0,09$
4	21,85				
5	21,77				

con un factor t de STUDENT de 2,776 (95% de probabilidad).

Se ha pasado a continuación a estudiar este sistema -- en una disolución que contiene un exceso grande de ligando con respecto al catión Bi(III) . Las concentraciones molares iniciales escogidas han sido:

$$C_{\text{Bi}} = 10^{-4} \text{M} \quad ; \quad C_{\text{Tirón}} = 10^{-2} \text{M}$$

Valorando una disolución de este tipo con KOH y midiendo el potencial con el electrodo de Bi(Hg), a distintos valores de pH, se han obtenido una serie de resultados que una vez analizados demuestran que, aunque se trabaja con 100 veces de exceso de Tirón, si se calcula para cada pH el sumatorio:

$$\Sigma_{1:1} = pBi + \log \alpha_{Ti(H)} + \log \left(\frac{[BiTi]'}{[Ti]'} \right)$$

teniendo en cuenta el mencionado exceso en el tercer sumando -- del segundo miembro, se obtiene una zona de pH donde los valores de $\Sigma_{1:1}$ coinciden prácticamente con los conseguidos en la disolución con una relación de concentraciones $C_{Bi}/C_{Tirón} = 1/2$. La representación gráfica de la curva experimental $\Sigma_{1:1} = f(pH)$, obtenida con la relación molar $C_{Bi}/C_{Tirón} = 1/100$, está recogida en la figura 105.

Como se aprecia comparando las figuras 104 y 105, si bien se obtiene un tramo de la curva paralelo al eje de abscisas cuya ordenada (21,87) es idéntica en las dos representaciones, existe una evidente diferencia entre las ramas básicas obtenidas cuando se trabaja con sólo el doble de Tirón o cuando se opera con 100 veces de exceso de ligando. En efecto; de la figura 105 puede deducirse la posible existencia de los complejos básicos $BiTiOH$ y $BiTi(OH)_2$. Ahora bien, la formación de este tipo de complejos básicos no tiene por qué depender del exceso de complejante utilizado, como ya hemos visto por ejemplo en el caso del sistema Bi(III)-Citrato, por lo que, si en todo el intervalo de pH estudiado no cambia la estequiometría del complejo Bi(III)-Tirón, no deberían obtenerse curvas $\Sigma_{1:1} = f(pH)$ tan dispares a partir de $pH \approx 3,5$, operando con uno u otro exceso.

Es bien conocida la reacción de complejación del Ti--

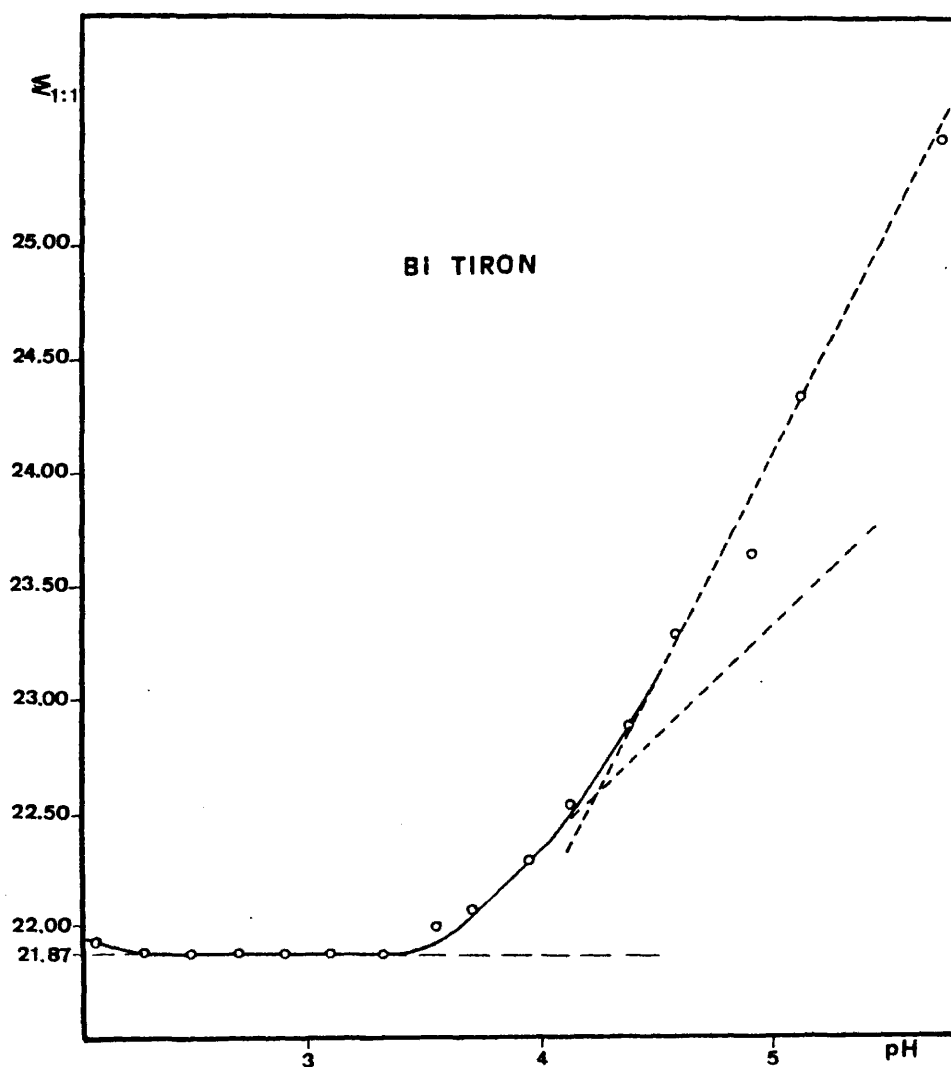


Fig. 105.— Determinación de la constante de formación del complejo de estequiometría 1:1 Bi(III)-Tirón - donde $C_{Bi}/C_{Ti}=1/100$.

rón con el catión Fe(III) (123), dando lugar a un complejo 1:1 con dicho catión a pH entre 1 y 4 de color azul, mientras que entre pH 5 y 7 forma un complejo 1:2 de color violeta, y a pH superior a 7 da lugar a un producto de adición rojo-anaranjado con tres moles de Tirón por cada uno de hierro. Bien pudiera ser que la reacción de complejación de este ligando con el Bi(III) (catión trivalente como el hierro (III)), se diera de un modo análogo al comentado para el Fe(III) , y que la estequiometría de los complejos formados fuera diferente según la zona de pH que se considere, sobre todo operando con un exceso de ligando elevado.

Como hemos podido comprobar, el valor de la constante $K_{\text{Bi,Ti}}^{\text{Bi,Ti}}$ del complejo de estequiometría 1:1, resulta ser idéntico independientemente del exceso de ligando existente en la disolución a partir de la cual se efectúa su determinación, por lo que puede considerarse como correcto y que no precisa de ningún tipo de corrección. Por otra parte se deduce, comparando las figuras 104 y 105, que el intervalo de pH válido para calcular dicha constante es prácticamente el mismo en ambas determinaciones. Por consiguiente, se ha decidido estudiar el posible complejo de estequiometría 1:2 en un rango de pH desde $\approx 3,5$ hasta $\approx 7,0$, tomando como constante del complejo 1:1 la determinada anteriormente, y utilizando una disolución de trabajo en la que:

$$\frac{C_{\text{Bi}}}{C_{\text{Tirón}}} = \frac{10^{-4}}{10^{-2}} = \frac{1}{100}$$

Los resultados experimentales obtenidos operando de esta forma se hallan expuestos en la tabla CXIV.

Tomando la media aritmética de los valores de $\Sigma_{1:2}$ obtenidos desde pH = 4,65 hasta pH = 6,53 (zona donde -----

TABLA CXIV

Determinación potenciométrica por el método de RING--
BOM-HARJU de la constante de formación del complejo 1:2, -----
Bi(III)-Tirón.

(50 ml de solución donde $C_{\text{Bi}}=10^{-4}\text{M}$, $C_{\text{Tirón}}=10^{-2}\text{M}$, $\mu=0,1\text{M}$ con --
 KNO_3 , $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$).

KOH (ml)	pH	E(mV)	pBi	$2\log \alpha_{\text{Ti(H)}}$	$\log\left(\frac{[\text{BiTi}_2]'}{[\text{Ti}]'^2}\right)$	$\approx_{1:2}$
0,50	3,64	-141	11,10	25,84	-0,51	36,43
0,90	3,89	-154,5	11,78	24,84	-0,25	36,37
1,00	4,28	-180,5	13,08	23,28	-0,04	36,32
1,08	4,37	-187	13,40	22,92	-0,02	36,30
1,14	4,65	-208	14,45	21,80	0,01	36,26
1,22	4,76	-217	14,90	21,36	0,02	36,28
1,34	5,29	-258	16,95	19,24	0,03	36,22
1,40	5,57	-280,5	18,08	18,12	0,03	36,23
1,50	5,69	-290	18,55	17,65	0,03	36,23
1,68	5,92	-308,5	19,48	16,74	0,03	36,25
2,04	6,12	-323,5	20,23	15,95	0,04	36,22
2,64	6,34	-340,5	21,08	15,09	0,04	36,21
3,36	6,53	-355	21,80	14,35	0,05	36,20
4,58	6,73	-369	22,50	13,59	0,06	36,15

$\Sigma_{1:2}$ puede considerarse como constante), se tiene que:

$$\log K_{\text{Bi}(\text{Ti})_2}^{\text{Bi}, 2\text{Ti}} = 36,23$$

En esta ocasión no hemos creído necesario representar la curva $\Sigma_{1:2} = f(\text{pH})$, pues como puede observarse en la tabla CXIV, no hay ningún tramo de pH donde los valores de $\Sigma_{1:2}$ se separen significativamente del valor de la constante obtenido.

Los diferentes valores de $\Sigma_{1:2}$ se han calculado en este caso mediante la expresión:

$$\Sigma_{1:2} = \text{pBi} + 2 \log \alpha_{\text{Ti}(\text{H})} + \log \left(\frac{[\text{BiTi}_2]^-}{[\text{Ti}]^-]^2} \right)$$

donde, al haber determinado la constante del complejo de estequiometría 1:1 para este sistema, el término $\log ([\text{BiTi}_2]^- / [\text{Ti}]^-]^2)$ se ha calculado a partir de:

$$\frac{[\text{BiTi}_2]^-}{[\text{Ti}]^-]^2} = \frac{V_t}{V_i} \left[1 - K_{(\text{BiTi})}^{\text{Bi}, \text{Ti}'} \cdot [\text{Bi}]^- \right] \cdot \frac{\left[(C_{\text{Bi}} - [\text{Bi}]^-) V_t / V_i \right] (1 + K_{(\text{BiTi})}^{\text{Bi}, \text{Ti}'} \cdot [\text{Bi}]^-) - K_{(\text{BiTi})}^{\text{Bi}, \text{Ti}'} \cdot [\text{Bi}]^- C_{\text{Ti}}}{\left[C_{\text{Ti}} - 2 (C_{\text{Bi}} - [\text{Bi}]^-) \frac{V_t}{V_i} \right]^2}$$

En definitiva, parece confirmarse la hipótesis de que el Bi(III) forma con el Tiron dos complejos de estequiometrías diferentes según la zona de pH que se estudie; uno a valores de pH inferiores a ≈ 4 , de estequiometría 1:1, y otro 1:2 a partir de ese pH hasta $\text{pH} \approx 7$.

Las cinco determinaciones consecutivas del valor de -

la constante $K_{\text{Bi(Ti)}_2}^{\text{Bi,2Ti}}$ dan como resultados:

Serie nº	$\log K_{\text{Bi(Ti)}_2}^{\text{Bi,2Ti}}$	\bar{x}	σ_{n-1}	S_m	$\mu = \bar{x} \pm t.S_m$
1	36,23				
2	36,35				
3	36,17	36,25	0,071	0,032	$36,25 \pm 0,09$
4	36,28				
5	36,20				

con un factor t de STUDENT de 2,776 (95% de probabilidad).

III.6.4.7.- Discusión de resultados.

La comparación de los resultados bibliográficos existentes con los obtenidos por nosotros, siguiendo el procedimiento explicado a lo largo del capítulo, es prácticamente imposible de efectuar en esta ocasión, pues el ion Bi(III) ha sido escasamente estudiado en lo que respecta a sus reacciones de complejación con ligandos orgánicos del tipo de los estudiados por nosotros. Así, resulta que sólo se dispone de una cita donde se trata un complejo del tipo de los tratados aquí, siendo concretamente el complejo 1:2, Bi(III)-Acido Tartárico. En efecto, J.STARY (205) ha calculado la constante β_2 correspondiente a este sistema por experiencias de extracción con disolventes utilizando el reparto en dos fases a 20°C y fuerza iónica 0,1 - (KClO_4), obteniendo un valor de $11,3 \pm 0,1$. Como vimos en el apartado III.6.4.1. el valor de $\log K_{\text{Bi(Tar)}_2}^{\text{Bi,2Tar}}$ obtenido por nosotros es de $11,68 \pm 0,08$, el cual es perfectamente comparable con el bibliográfico. Hay que resaltar el hecho de que esta ---

constante ha sido calculada en dicho apartado utilizando los -- planteamientos teóricos que allí se desarrollaron, y que como -- vimos consistían en que, en las condiciones experimentales de -- trabajo utilizadas, puede suponerse que:

$$[L^-(ML)'] \ll [L^-(ML_2)'] + [L^{-M}']$$

y

$$[L^-(ML)'] \ll [L^-(ML_2)'] + [L^{-L}']$$

con lo cual, aplicando el balance de masas, se llega a un valor del cociente $[L^-(ML_2)']/[L^{-L}']^2$:

$$\frac{[L^-(ML_2)']}{[L^{-L}']^2} = \frac{\frac{V_i}{V_t} C_M - [L^{-M}']}{\left[\frac{V_i}{V_t} C_L - 2 \left(\frac{V_i}{V_t} C_M - [L^{-M}'] \right) \right]^2}$$

el cual puede calcularse con los datos experimentales que se -- po -- seen, ya que en él no interviene para nada la constante de -- for -- mación del hipotético complejo de estequiometría 1:1, cuya -- pro -- pia formación no ha podido ser constatada. La ausencia de valo -- res bibliográficos de las constantes obtenidas hace imposible -- una verificación práctica de hasta qué punto la simplificación -- efectuada puede o no originar un error en la determinación. De -- cualquier modo, lo que es evidente es que el procedimiento de -- cálculo empleado por nosotros parece ser el único viable exis -- tente, dadas las circunstancias experimentales ya comentadas -- con anterioridad. Por otra parte, es sabido que cuando los com -- plejos sucesivos se forman en etapas lo suficientemente separa -- das (sus constantes de formación difieren apreciablemente) la -- corrección matemática, representada en el $\sum_{1:2}$ por el sumando

$\log (\frac{1}{L}(\frac{ML_2}{L})' \frac{1}{L} / \frac{1}{L} L' \frac{1}{L}^2)$, se vuelve prácticamente independien--
te de la constante del complejo de estequiometría inferior, ---
siempre que se trabaje con un exceso apropiado de ligando. La -
imposibilidad de estudiar, por el método de RINGBOM-HARJU, ta--
les complejos 1:1, así como la ausencia de referencias biblio--
gráficas sobre ellos hace sospechar que su estabilidad no es --
grande, por lo que parece cumplirse la condición anteriormente
comentada de la formación por separado de ambos complejos (en -
el caso de que se formen en el intervalo de pH estudiado).

Pasando a otro punto, se han aplicado, en los siste--
mas en que ha sido necesario hacerlo, las correcciones de tipo
gráfico expuestas en la parte teórica (apartado II.2.1.2.2.) de
la presente Memoria. Cuando se desee una precisión muy elevada,
los valores corregidos obtenidos de esta forma pueden servir co
mo base para nuevas correcciones iterativas, considerando ahora
los puntos de intersección entre sí de las distintas líneas pa-
rales a las tangentes a la curva experimental, las cuales re-
presentan y visualizan dichas correcciones gráficas (ver figura
2). Salvo en casos muy excepcionales (cuando los valores de las
constantes ácidas y básicas sucesivas estén extremadamente pró-
ximos) estas nuevas correcciones iterativas no afectan más que
en $\pm 0,01$ unidad de logaritmo, a los valores obtenidos con la --
primera corrección, por lo que caen completamente dentro de la
precisión con la que es posible determinar dichas constantes y,
por consiguiente, no se han considerado en ninguna ocasión.

Se han intentado estudiar distintos complejos de li--
gando mixto empleando como ligandos los diferentes complejantes
estudiados en este capítulo, habiéndose comprobado experimental
mente la imposibilidad de su estudio por el método utilizado --

por nosotros ya que, al trabajar con un gran exceso de ligando secundario y ocurrir que las estabilidades de todos los complejos tratados son comparables, se pueden producir reacciones de desplazamiento que hacen difícil la formación del complejo de ligando mixto. De todos modos, aún no se ha descartado, para posteriores investigaciones, la formación de este tipo de complejos si bien hay que tener en cuenta que uno de los ligandos con más capacidad de complejamiento con respecto al catión Bi(III) es el ion OH^- , lo que da lugar a constantes de formación de complejos ternarios básicos del tipo BiL(OH)_j ó $\text{BiL}_2(\text{OH})_j$ bastante elevadas, y que, por tanto, es difícil encontrar complejantes secundarios capaces de desplazar a esos complejos ternarios básicos asociados al complejo principal.

Por último señalaremos el hecho de que el electrodo empleado de amalgama líquida de bismuto es un caso típico de un electrodo que sólo es susceptible de ser utilizado en medio ácido, pues a partir de $\text{pH} \approx 6,5$, se observa que no se puede medir el potencial con la suficiente precisión, lo cual puede deberse, casi con toda seguridad, a que a pH básicos se favorece la oxidación de la gota que constituye el electrodo por el oxígeno residual disuelto en la disolución.

Las medidas experimentales del potencial en el caso de los complejos con Acido Ftálico y Acido Succínico sólo permanecen estables durante unos instantes, habiéndose comprobado su reproducibilidad cuando se efectúan en los primeros segundos de la vida de la gota de amalgama. Naturalmente las medidas efectuadas para determinar las constantes de estabilidad de esos complejos se han llevado a cabo cuando dichos valores del potencial eran estables y reproducibles.

Por último en la tabla CXV se exponen todos los resul
tados obtenidos en el presente capítulo.

TABLA CXV

Determinación de constantes de formación de complejos Bi(III)-
-ácidos policarboxílicos y Bi(III)-Tirón, mediante medidas de potencial y
de pH, a 25°C y $\mu=0,1M$ con KNO_3 .

$\log K$ L	Bi, L BiL	BiL, -H BiLOH	Bi, 2L BiL ₂	BiL ₂ , H BiL ₂ H	BiL ₂ H, H BiL ₂ H ₂	BiL ₂ , -H BiL ₂ OH	BiL ₂ OH, -H BiL ₂ (OH) ₂
Tartárico			11,68±0,08 11,3(205)	2,98±0,10 -		-3,66±0,10 -	-4,49±0,10 -
Cítrico	11,83±0,13 -	-3,61±0,15 -					
Malónico			11,25±0,10 -			-4,18±0,13 -	-5,47±0,13 -
Ftálico			12,46±0,08 -			-4,56±0,10 -	-5,14±0,10 -
Succínico			11,61±0,12 -	3,73±0,15 -	2,53±0,15 -	-4,52±0,15 -	-5,01±0,15 -
Tirón	21,87±0,09 -		36,25±0,09 -				

427

IV.- CONCLUSIONES

IV.- Conclusiones.

Si bien a lo largo de todo el Trabajo hemos realizado la discusión de los resultados obtenidos en los apartados correspondientes, así como también la comparación de los valores aportados por nosotros con los que han podido encontrarse en la bibliografía, con el fin de generalizar, vamos a resumir en unas pocas conclusiones las que, insistimos, se extraen del desarrollo de toda la presente Memoria.

I.- Se han preparado electrodos de amalgamas líquidas de Cu, Cd, In y Bi, por electrodeposición coulombimétrica de cada uno de los cationes de dichos metales sobre un cátodo de mercurio previamente pesado, utilizando el montaje esquematizado en la figura 17. Los electrodos de gota colgante fabricados de este modo, así como también uno de gota colgante de Hg metálico han sido utilizados como electrodos indicadores de la actividad de cada uno de los respectivos cationes metálicos en disolución.

II.- Se han trazado las curvas i - E correspondientes al sistema Hg(II)-AEDT, empleando como electrodo de trabajo un electrodo de gota colgante de mercurio metálico. De su estudio puede concluirse que dicho electrodo es perfectamente utilizable en la determinación potenciométrica de constantes de estabilidad de complejos del tipo Hg(II)-complexona, ya que proporciona potenciales de equilibrio con este tipo de sistemas.

III.-Una vez efectuado el calibrado apropiado del electrodo de Hg metálico, se han calculado las constantes de formación de los complejos binarios Hg(II)-AEDT, Hg(II)-APDT, Hg(II)-ADCT, -

Hg(II)-AHEDT y Hg(II)-ANT, así como las de los respectivos complejos ternarios del tipo $HgLH_i$ y $HgL(OH)_j$ asociados a cada uno de los complejos binarios estudiados. Los resultados obtenidos, así como su comparación con los bibliográficos están expuestos en la tabla XVIII.

IV.- La secuencia de estabilidades obtenida, y que resulta ser:



coincide con la que podíamos predecir basándonos en las consideraciones teóricas expuestas en el apartado III.2.3.6.

V.- Se ha procedido a determinar las constantes de estabilidad de los complejos de ligando mixto: Hg(II)-AEDT-NH₃, Hg(II)-APDT-NH₃, Hg(II)-ADCT-NH₃, Hg(II)-AHEDT-NH₃ y Hg(II)-ANT-NH₃, empleando el método gráfico de determinación ideado por L.HARJU. Los resultados obtenidos, que se han expuesto en la tabla XIX, muestran una excelente concordancia con los existentes en la bibliografía calculados en las mismas condiciones experimentales, lo que hace pensar en la validez de las constantes de formación determinadas correspondientes a los complejos de los que no se han encontrado datos bibliográficos.

VI.- Se ha llevado a cabo un estudio voltamperométrico sobre un electrodo de gota colgante de Cu(Hg) de los sistemas Cu(II)-AEDT, Cu(II)-ANT y Cu(II)-AHEDT. De él se deduce la imposibilidad de estudiar con dicho electrodo los complejos Cu(II)-AEDT por el método de RINGBOM-HARJU, debido a que el potencial que se mide a intensidad nula no es totalmente de equilibrio, lo --

que conlleva un error en la medida del pCu . Por el contrario, el electrodo de $Cu(Hg)$ toma potenciales de equilibrio en todo el rango de pH estudiado en el caso de los sistemas $Cu(II)$ -ANT y $Cu(II)$ -AHEDT, por lo que se demuestra la posibilidad de estudiar sus complejos utilizando el método potenciométrico de RINGBOM-HARJU.

VII.- Una vez calibrado el electrodo de $Cu(Hg)$ se han determinado las constantes de formación de los complejos $Cu(II)$ -ANT, --- $Cu(II)$ -AHEDT y $Cu(II)$ -AIDA, mostrando una absoluta coincidencia con los valores de dichas constantes existentes en la bibliografía.

VIII.- Se ha procedido a determinar las constantes de estabilidad de los complejos de ligando mixto $Cu(II)$ -ANT-Aminoácidos. Los aminoácidos escogidos como ligandos secundarios han sido: Glicocola, α -Alanina, β -Alanina, β -Fenilalanina, D,L-Valina, Acido Aspártico y Acido Glutámico. Se ha comprobado que la estequiometría de todos los complejos mixtos formados es 1:1:1.

IX.- Las constantes de formación de los diferentes complejos --- $Cu(II)$ -ANT-Aminoácido se han expuesto en la tabla XLIII, donde puede apreciarse cómo los resultados obtenidos coinciden apreciablemente con los bibliográficos disponibles. La secuencia de estabilidades obtenida, en nuestras condiciones experimentales ($20^{\circ}C$ y $\mu=0,1M$ con KNO_3), para los distintos complejos mixtos con CuANT ha sido:

Gli > α -Ala > Val > Aspa Glu > Ph-Ala > β -Ala

X.- Se han estudiado, por el método de RINGBOM-HARJU, los sistemas Cu(II)-AIDA-Glicocola y Cu(II)-AIDA-Acido Glutámico. Se ha observado que los complejos de ligando mixto formados poseen -- una estequiometría 1:1:1, habiéndose calculado la constante de estabilidad de dichos complejos.

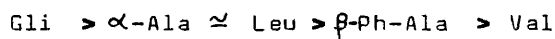
XI.- Se han trazado las curvas i-E correspondientes a diversos sistemas Cd(II)-Acido aminopolicarboxílicos, utilizando como -- electrodo de trabajo un electrodo de gota colgante de amalgama de cadmio. Se ha comprobado que de todos los sistemas estudiados (Cd(II)-AEDT, Cd(II)-AHEDT, Cd(II)-ANT y Cd(II)-AIDA) tan sólo este último da lugar a un sistema reversible en condiciones tales que exista en disolución exceso de complejante, por lo que se ha procedido al estudio de dicho complejo por el método de RINGBOM-HARJU con el electrodo de Cd(Hg).

XII.- Por otra parte, y debido a los pocos datos bibliográficos de que se dispone relativos a las constantes de estabilidad de los complejos que forma el ion Cd(II) con varios aminoácidos, -- en las condiciones experimentales de temperatura y fuerza iónica que posteriormente se van a utilizar en el cálculo de las -- constantes de los complejos de ligando mixto, se han determinado dichas constantes a 25°C y $\mu = 0,1M$ (KNO_3), empleando distintas relaciones de concentraciones molares iniciales catión/li-- gando, dependiendo de la estequiometría del complejo que se estudie. Los resultados obtenidos utilizando como ligandos los -- aminoácidos: Glicocola, α -Alanina, β -Fenilalanina, D,L-Vali-- na, D,L-Leucina, Acido Aspártico y Acido Glutámico, están recogidos en la tabla LIX, donde se comparan con los bibliográficos existentes especificando para cada caso las condiciones de expe

rimentación empleadas, así como la técnica o método de trabajo utilizados.

XIII.- Se han estudiado los complejos de ligando mixto formados por el Cd(II), el ácido iminodiacético como complejante principal, y todos los aminoácidos estudiados anteriormente como ligandos secundarios. Se obtienen en todos los casos complejos de estequiometría 1:1:1. Debido a que la estequiometría del complejo principal, Cd(II)-AIDA, es 1:1, se han empleado para todos los estudios disoluciones donde el catión metálico y el AIDA están en una relación de concentraciones molares de $C_{Cd}/C_{AIDA} = 1/2$, mientras que el ligando secundario se halla presente en un exceso suficiente. Los resultados obtenidos están expuestos en la tabla LXXV, y como puede apreciarse en dicha tabla, los correspondientes a los complejos de los que se ha encontrado alguna referencia acerca de su estabilidad, coinciden totalmente con los encontrados en la bibliografía, los cuales están calculados a la misma temperatura y la misma fuerza iónica con idéntico electrolito fondo que los determinados por nosotros.

XIV.- Si se consideran solamente los aminoácidos bidentados empleados como ligandos secundarios, ocurre que se ha obtenido una secuencia de estabilidades para los complejos de ligando mixto con CdAIDA, en orden decreciente:



secuencia que coincide completamente con la que resulta de comparar las constantes de formación de los complejos 1:2, Cd(II)-

-Aminoácidos bidentados, calculadas en las mismas condiciones -
experimentales que las de los complejos mixtos (tabla LXXVI).

XV.- Un estudio voltamperométrico previo de disoluciones conte-
niendo In(III) y diversos ligandos quelatantes ha demostrado --
que los sistemas In(III)-AEDT y In(III)-ANT no pueden ser estu-
diados por el método de RINGBOM-HARJU con el electrodo de gota
colgante de In(Hg), ya que dicho electrodo no adopta potencia--
les de equilibrio, en las condiciones experimentales de cálculo
de la constante de formación del complejo, que presupone la ---
existencia de exceso de ligando. Por el contrario se ha compro-
bado que tanto el sistema In(III)-AIDA, como el resto de los es-
tudiados en el capítulo III.5., sí pueden utilizarse para ser -
estudiados por potenciometría directa, y con un electrodo de go-
ta colgante de amalgama de indio, mediante el método de RING---
BOM-HARJU.

XVI.- Se han calculado las constantes de estabilidad de los di-
ferentes complejos formados por el In(III) con AIDA, Acido Tar-
tárico, Acido Aspártico, Acido Malónico, Acido Maléico, Acido -
Oxálico y Acido Picolínico. Los resultados obtenidos se hallan
expuestos en la tabla C.

XVII.- Se han corregido las constantes de formación de los com-
plejos 1:1, a partir de las constantes de estabilidad de los --
complejos 1:2, calculando para cada punto de la determinación -
el término:

$$\frac{[L^-(ML)']}{[L^-]} = \frac{V_i/V_t \cdot C_M - [M'] - [L^-(ML_2)']}{V_i/V_t \cdot (C_L - C_M) + [M'] - [L^-(ML_2)']}$$

donde $[L^-(ML_2)']$ se ha calculado a partir de las ecuaciones de los balances de conservación de la cantidad inicial de catión metálico y de ligando, y de las expresiones de las distintas -- constantes condicionales de formación utilizadas.

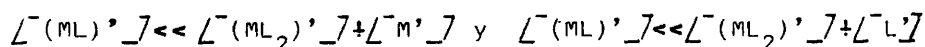
XVIII.- Se ha adaptado la teoría general del método de RINGBOM-HARJU a los casos de sistemas como el In(III)-Acido Oxálico e In(III)-Acido Picolínico, donde se forman complejos sucesivos de estequiometrías 1:1, 1:2 y 1:3, siendo, además, sus estabilidades relativas bastante parecidas, habiéndose calculado las -- constantes de estabilidad de todos los complejos formados. Para ello se ha trabajado en unas condiciones experimentales tales -- que permitan calcular cada una de las constantes de formación, a partir de medidas de potencial y de pH, resolviendo los siste-- mas de ecuaciones exhaustivamente tratados en el capítulo III.5.

XIX.- Se han estudiado los complejos de ligando mixto formados por el In(III), el ácido iminodiacético como complejante princi-- pal, y el acetato y el ácido maléico como ligandos secundarios, obteniéndose para ambos casos complejos de estequiometría 1:1:1.

XX.- Se han trazado las curvas i-E con un electrodo de gota --- colgante de Bi(Hg) de los sistemas Bi(III)-AEDT y Bi(III)-ANT, comprobándose que se trata de sistemas irreversibles, ya que la oxidación del Bi(Hg) en presencia de un exceso de cualquiera de

los dos ligandos mencionados no se produce al mismo potencial - que la reducción del complejo formado para dar amalgama. Esto - impide la utilización de este tipo de sistemas en el desarrollo del método de RINGBOM-HARJU con el electrodo de gotas de Bi(Hg). Por otra parte, cuando se emplean el Tirón y ácidos policarboxílicos del tipo del Acido Cítrico como reactivos complejantes -- del Bi(III) sí que se obtienen sistemas reversibles, siendo posible su estudio por el método potenciométrico de RINGBOM-HARJU con el electrodo de amalgama líquida utilizado.

XXI.- Se han determinado las constantes de formación de los --- complejos de Bi(III) con Acido Tartárico, Acido Cítrico, Acido Malónico, Acido Ftálico, Acido Succínico y Tirón. Los resultados obtenidos están expuestos en la tabla CXV. En el caso de -- los sistemas Bi(III)-Tartárico, Bi(III)-Malónico, Bi(III)-Ftálico y Bi(III)-Succínico no se ha podido determinar la constante de estabilidad del posible complejo de estequiometría 1:1, ocurriendo además que no se ha encontrado ninguna referencia bibliográfica sobre tales complejos, lo cual induce a pensar que estos complejos poseen estabilidades muy bajas. Si esto es así puede pensarse que trabajando con disoluciones donde haya un -- gran exceso de ligando con respecto a la concentración inicial de Bi(III) ocurra que:



con lo cual escribiendo los correspondientes balances de masas se llega a que:

$$\frac{[L^-(ML_2)]}{[L^-]^2} = \frac{\frac{V_i}{V_t} C_M - [L^-]}{\left[\frac{V_i}{V_t} C_L - 2 \left(\frac{V_i}{V_t} C_M - [L^-] \right) \right]^2}$$

Por lo cual las constantes de estabilidad de los complejos 1:2 pueden determinarse a partir de la representación de la curva correspondiente a la función:

$$pM + 2 \log \alpha_{L(H)} + \log \left(\frac{[L^-(ML_2)]}{[L^-]^2} \right) = f(pH)$$

obtenida a partir de los resultados experimentales de la valoración de una solución donde $C_L \gg C_M$.

En el caso de los complejos Bi(III)-Tirón parece confirmarse que se forman dos complejos de estequiometrías diferentes según la zona de pH que se estudie; uno a valores de pH inferiores a ≈ 4 , de estequiometría 1:1, y otro 1:2 a partir de ese pH hasta $pH \approx 7$.

XXII.- Como ventajas fundamentales del método de RINGBOM-HARJU podemos citar:

-Su sencillez y rapidez, ya que todo el montaje experimental radica en un pH-metro, en un milivoltímetro adecuado y en una serie de electrodos indicadores y de referencia que nos permitan estudiar los complejos que se deseen.

-Su aplicabilidad a casos muy complicados de estudiar por otros métodos, como pueden ser los complejos mixtos (entre los que se pueden incluir también los complejos ternarios ácidos y básicos de cualquier sistema ML_x).

Entre sus principales desventajas podemos citar:

- La poca fiabilidad de los resultados cuando se trata de determinar constantes de estabilidad muy débiles, si bien este es un problema inherente a cualquier método de determinación por sofisticado que sea.

- El carácter excesivamente matemático del método, -- que hace perder, a veces, el sentido químico del problema, así como la necesidad de realizar laboriosos procesos de cálculo antes de llegar al tratamiento gráfico del complejo, lo que comunica una dificultad adicional a este método de trabajo.

- El método es especialmente adecuado para el estudio de complejos quelatos donde sólo sea posible una determinada estequiometría, alcanzando para estos casos su mayor precisión y aplicabilidad (ejemplo los complejos de cationes con complejonas del tipo del AEDT). Cuando, por el contrario, es posible la formación de complejos sucesivos ML , ML_2 ,, es necesario un control bastante riguroso de la relación de concentraciones molares iniciales de catión y de ligando que se utilizan, para no dar lugar a posibles desplazamientos de la reacción de complejación que se desea estudiar. En estos casos, es necesario acudir a correcciones matemáticas bastante complejas, partiendo de los balances de conservación de las cantidades iniciales de M y de L . Este tipo de correcciones, y su importancia, ha sido tratado de un modo particular para cada complejo estudiado, a lo largo de toda la Memoria.

- La poca cantidad de electrodos susceptibles de ser utilizados como electrodos indicadores de la actividad de un ion metálico, lo que restringe bastante el campo de aplicabilidad del método.

- Dentro de los electrodos indicadores de que se dis-

pone, los pocos sistemas complejantes existentes de interés --- que proporcionan sistemas reversibles frente al electrodo indicador utilizado (extremo éste que ha podido comprobarse asimismo a lo largo de todo el Trabajo), en las condiciones experimentales que posteriormente se utilicen para el cálculo de las --- constantes. Es decir, en la mayoría de los casos de interés --- (complejos quelatos de estabilidad muy alta), los potenciales - que se miden con el electrodo indicador a intensidad nula en dichas condiciones experimentales no son de equilibrio, lo que imposibilita el estudio de tales sistemas por el método de RINGBOM-HARJU, y por tanto se restringe aún más el campo de aplicabilidad de dicho método, si bien existe la posibilidad en ocasiones de emplear el método indirecto comentado en la parte teórica.

7/0

V.- BIBLIOGRAFIA.

- (1) BJERRUM, J., "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution", - Haase, Copenhagen, (1941).
- (2) HITTORF, J.H., Pogg. Ann., 89, 177 (1853).
- (3) OSTWALD, W., Z. phys. Chem., 2, 36 (1888).
- (4) DAWSON, H.M. y McCRAE, J., J. Chem. Soc., 77, 1239 (1900).
- (5) BODLÄNDER, G., Z. phys. Chem. 9, 770 (1882).
- (6) BODLÄNDER, G. y EBERLEIN, W., Ber., 36, 3945 (1903).
- (7) BODLÄNDER, G. y STORBECK, O., Z. anorg. Chem., 31, 1 (1902).
- (8) BODLÄNDER, G. y STORBECK, O., Z. anorg. Chem., 31, 1 (1902).
- (9) BODLÄNDER, G. y STORBECK, O., Z. anorg. Chem., 31, 458 (1902).
- (10) BODLÄNDER, G. y STORBECK, O., Z. anorg. Chem., 31, 458 (1902).
- (11) BODLÄNDER, G. y EBERLEIN, W., Z. anorg. Chem., 39, 197 (1904).
- (12) BODLANDER, G. y FITTIG, R., Z. physik. Chem., Leipzig, 39, -- 597 (1902).
- (13) GROSSEMAN, H., Z. anorg. Chem., 43, 356 (1905).
- (14) VON EULER, H., Ber., 36, 1854 (1903).
- (15) VON EULER, H., Ber., 36, 2878 (1903).
- (16) VON EULER, H., Ber., 36, 3400 (1903).
- (17) VON EULER, H., Ber., 37, 2768 (1904).
- (18) VON EULER, H., Ber., 36, 3400 (1903).
- (19) SHERRILL, M.S., Z. physik. Chem., Leipzig, 43, 705 (1903).
- (20) SHERRILL, M.S., Z. physik. Chem., Leipzig, 43, 705 (1903).
- (21) MORSE, H., Z. physik. Chem., Leipzig, 41, 709 (1902).
- (22) JACQUES, A., Trans. Faraday Soc., 5, 225 (1909).

- (23) BJERRUM, N., Kgl. Danske Videnskab. Selskabs. Skrifer, (7) 12, 4 (1915); Z. anorg. u. allgem. Chem., 119, 179 (1921).
- (24) AUERBACH, F. y SMOICZYK, E., Z. physik. Chem., Leipzig, 110, 65 (1924).
- (25) PRYTZ, M., Z. anorg. u. allgem. Chem., 172, 147 (1928).
- (26) BJERRUM, N., Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-fys. Medd. 11, n°5(1931); 11, n°10(1932); 12, n°15(1934).
- (27) MØLLER, M., "Studies on Aqueous Solutions of the Iron Thiocyanates", Dana Bogtryk Keri, Copenhagen, (1937).
- (28) BJERRUM, J., "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution", Haase, Copenhagen, (1941).
- (29) LEDEN, I., Z. physik. Chem., Leipzig, 188A, 160 (1941).
- (30) BJERRUM, J., SCHWARZENBACH, G. y SILLEN, L.G., Eds. "Stability Constants of Metal-ion Complexes ; Part II: Inorganic Ligands" Chemical Society, London, (1957).
- (31) BJERRUM, N., SCHWARZENBACH, G. y SILLEN, L.G., Eds. "Stability Constants of Metal-ion Complexes ; Part I: Organic Ligands" Chemical Society, London, (1957).
- (32) BJERRUM, N., SCHWARZENBACH, G. y SILLEN, L.G., Eds. "Stability Constants of Metal-ion Complexes"; Part I y II. Chemical Society, London, (1957).
- (33) SILLEN, L.G. y MARTELL, A.E., "Stability Constants of Metal-ion Complexes". Special Publication N°17, Chemical Society, London (1964).
- (34) ROSSOTTI, F. y ROSSOTTI, H., "The determination of Stability Constants", McGraw-Hill, New York, (1961).
- (35) BECK, M.T., "Chemistry of Complex Equilibria". Van Nostrand

Reinhold, London (1970).

- (36) FORSLING, W., HIETANEN, S. y SILLEN, L.G., Acta Chem. Scand., 6, 901 (1952).
- (37) LATIMER, W.M., Oxidation Potentials. 2nd ed., Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New York (1952).
- (38) HIETANEN, S. y SILLEN, L.G., Arkiv Kemi, 10, 103 (1956).
- (39) SIDWICK, N.V., "The Chemical Elements and their Compounds", p.289, Oxford University Press, New York, (1950).
- (40) FLENGAS, S.N., Trans. Faraday Soc., 51, 62 (1955).
- (41) LEDEN, I., Z. physik. Chem., Leipzig, 188A, 160 (1941).
- (42) BETHGE, P.O., JONEVALL-WASTOO, I. y SILLEN, L.G., Acta Chem. - Scand., 2, 828 (1948).
- (43) QVARFORT, I. y SILLEN, L.G., Acta Chem. Scand., 3, 505 (1949).
- (44) NILSSON, R.O., Arkiv Kemi 12, 337 (1958).
- (45) NÁRAY-SZABÓ, I. y SZABÓ, Z., Z. physik. Chem., Leipzig, A166, 288 (1933).
- (46) GEORGE, R. y BJERRUM, J., Acta Chem. Scand.,
- (47) BIEDERMANN, G., Arkiv Kemi, 9, 277 (1956).
- (48) GRANER, F. y SILLEN, L.G., Acta Chem. Scand., 1, 631 (1947).
- (49) OLIN, A., Acta Chem. Scand., 11, 1445 (1957).
- (50) AHRLAND, S. y GRENTHE, I., Acta Chem. Scand., 11, 1111 (1957).
- (51) BJERRUM, J. y WRIGHT, G.A., Acta Chem. Scand., 16, 159 (1962).
- (52) BUDEVSKY, O. y PLATIKANOVA, E., Talanta, 14, 901 (1967).
- (53) BIEDERMANN, G., Rec. Trav. Chim., 75, 716 (1956).
- (54) STOCK, J.T. y PURDY, W.C., Chem. Revs., 57, 1159 (1957).
- (55) ALIN, B., EVERS, L. y SILLEN, L.G., Acta Chem. Scand., 6, 759 (1952).

- (56) KOCH, F.K.V., J. Chem. Soc., 19, 1551 (1930).
- (57) PEARD, W.J. y PFLAUM, R.T., J. Am. Chem. Soc., 80, 1593 ----
(1958).
- (58) LAMB, A.B. y LARSSON, A.T., J. Am. Chem. Soc., 42, 2024 ----
(1920).
- (59) DE, A.K., GHOSH, N.N. y RAY, P., J. Indian Chem. Soc., 27, --
493 (1950).
- (60) BROSSET, C. y ORRING, J., Svensk. Kem. Tidökr., 55, 101 (--
(1943).
- (61) SCHMID, R.W. y REILLEY, C.N., J. Am. Chem. Soc. 678, 5513 --
(1951).
- (62) PUNGOR, E. y HAVAS, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 50, 78
(1966).
- (63) PALATY, V., Can. J. Chem., 41, 18 (1963).
- (64) RECHNITZ, G.A. y BRAUNER, J., Talanta., 11, 617 (1964).
- (65) RECHNITZ, G.A. y ZAMOCHNIK, S.B., Talanta, 11, 1061 (1964)
- (66) Orion Research Inc. Bulletin Nº 92-20B.
- (67) NAKAYAMA, F.S. y RASNICK, B.A., Anal. Chem., 39, 1022 (1967).
- (68) LUTHER, R., Z. physik. Chem., Leipzig, 27, 364 (1898).
- (69) JOSEPH, N.R., J. Biol. Chem., 130, 203 (1939).
- (70) JOSEPH, N.R., J. Biol. Chem., 164, 529 (1946).
- (71) BEREZ, E. y SZITA, L.,
- (72) BATES, R.G. y VOSBURGH, W.C., J. Am. Chem. Soc., 60, 137 --
(1938).
- (73) IVETT, R.W. y DE VRIES, T., J. Am. Chem. Soc., 63, 2821 --
(1941).
- (74) JAHN-HELD, W. y JELLINEK, K., Z. Elektrochem. 42, 401 (1936).

- (75) IVES, D.J.G. y JANZ, S.J., "Reference Electrodes", Academic Press, New York, (1961).
- (76) ANDEREGG, G., *Helv. Chim. Acta* 42, 344 (1959).
- (77) PUNGOR, E., *Anal. Chem.*, 39, 29A (1967).
- (78) BURGER, E. y PINTÉR, B., *Hung. Sci. Instr.* N° 8, 11 (1966).
- (79) FRANT, M.S. y ROSS, J.W., *Science*, 154, 1553 (1966).
- (80) LINGANE, J.J., *Anal. Chem.*, 39, 881 (1967).
- (81) HIRSCH, R.F. y PORTOCK, J.D., *Anal. Letters*, 2, 295 (1969).
- (82) SHUIMAN, V.M., KRAMARYOVA, T.V., LARIONOV, S.V. y DUBINSKI, V.I., *Proc. 10th Intern. Conf. Coord. Chem.* (edited by -- Yamasaki) Chemical Society of Japan, Tokio, (1967).
- (83) LEDEN, I., *Z. physik. Chem., Leipzig*, 188A, 160 (1941).
- (84) BRITTON, H.T.S., "Hydrogen ions", Chapman and Hall, London, (1955).
- (85) BATES, R.G., "Electrometric pH Determinations", Chapman and Hall, London, (1954).
- (86) BIEDERMANN, G., *Acta Chem. Scand.*, 10, 1340 (1956).
- (87) BEREZKI-BIEDERMANN, K., *Arkiv Kemi*, 9, 175 (1936).
- (88) VAN UITERT, L.G. y HAAS, C.G., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 45 -- (1953).
- (89) VAN UITERT, L.G. y FERNELIUS, W.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 5887 (1954).
- (90) LITEANU, C. y HAIDUC, I., *Rev. Roumaine Chim.*, 15, (1970).
- (91) RINGBOM, A. y HARJU, L., *Anal. Chim. Acta*, 59, 33 (1972).
- (92) ÖSTERBERG, R. en H. SIGEL (Ed.), "Metal Ions in Biological -- Systems", Vol.3, Chap.2, Dekker, New York, (1974).
- (93) STILL, E. y SARA, R., *J. Chem. Educ.*, 54, 348 (1977).

- (94) BJERRUM, J., "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution", Haase, Copenhagen, (1941).
- (95) BJERRUM, J., Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd., 21 No 4, (1944).
- (96) LEDEN, I., Thesis, Lund, (1943).
- (97) SILLEN, L.G., Acta Chem. Scand., 16, 158 (1962).
- (98) AHRLAND, S., CHATT, J., DAVIES, N.R. y WILLIAMS, A.A., J. Chem. Soc., 264 (1958).
- (99) GRyder, J.W., Proc. Nat. Acad. Sci. U.S., 46, 952 (1960).
- (100) SCHWARZENBACH, G. y ACKERMANN, H., Helv. Chim. Acta, 32, 1543 (1949).
- (101) INGRI, N. y SILLEN, L.G., Acta Chem. Scand., 16, 173 (1962).
- (102) SILLEN, L.G. y WARNQUIST, B., Arkiv Kemi, 31, 315 (1967).
- (103) PERRIN, D.D. y SAYCE, I.G., J. Chem. Soc., A, 82, (1967).
- (104) SAYCE, I.G., Talanta, 15, 1937 (1968).
- (105) VARGA, L.P., Anal. Chem., 41, 323 (1969).
- (106) VADASDI, K., J. Phys. Chem., 78, 816 (1974).
- (107) PINGARRON, J.M., Tesis de Licenciatura, Madrid, 1977.
- (108) HARJU, L., Anal. Chim. Acta, 63, 95-105, (1973).
- (109) ROBINSON, R.A. y STOKES, R.H., "Electrolyte Solutions", 2nd Ed. Butterworth & Co. (Publishers) Ltd., London, 1959.
- (110) MULLIKEN, R.S., J. Phys. Chem., 56, 801 (1952).
- (111) MULLIKEN, R.S., J. Am. Chem. Soc., 72, 600 (1950).
- (112) ANDREWS, L.J., Chem. Revs., 54, 713 (1954).
- (113) SUCHA, L. y KOTRLÝ, S.T., "Solution Equilibria in Analytical Chemistry", Van Nostrand Reinhold Co., London, 1972.
- (114) IRVING, H. y WILLIAMS, R.J.P., J. Chem. Soc., 3192 (1953).

- (115) ORGEL, L.E., "An Introduction to Transition Metal Chemistry, Ligand Field Theory", Methuen, London (1960).
- (116) SIDGWICK, N.V., J. Chem. Soc., 433 (1941).
- (117) IZATT, R.M., FERNELIUS, W.C. y BLOCK, B.P., J. Phys. Chem., 59, 235 (1955).
- (118) MARTELL, A.E. y CALVIN, M., "Chemistry of the Metal Chelate Compounds", Prentice-Hall, New York (1952).
- (119) BECK, M.T., "Determination of Stability Constants of Metal Complexes", WANNINEN, E. (Ed.), "Essays on Analytical Chemistry". Pergamon Press., Oxford (1977).
- (120) BIEDERMANN, G. y SILLEN, L.G., Arkiv Kemi, 2, 425 (1952).
- (121) MARSHALL, W.L., J. Phy. Chem., 74, 346 (1970).
- (122) RINGBOM, A., J. Chem. Educ., 35, 282 (1958).
- (123) SCHWARZENBACH, G., "Complexometric Titrations", Interscience, New York, (1957).
- (124) REILLEY, C.N. y SCHMID, R.W., Anal. Chem., 30, 947 (1958).
- (125) SIGEL, H., (ed.), "Metal Ions in Biological Systems", Marcel Dekker, New York, Vol.2, (1973).
- (126) MARCUS, Y. y ELIEZER, J., Coord. Chem. Revs., 4, 273 (1969).
- (127) HALIMAN, P.S., PERRIN, D.D. y WATT, A.E., Biochem. J., 121, 549 (1971).
- (128) PERRIN, D.D., Suomen Kemistilehti, A42, 205 (1969).
- (129) HALMSTROM, B.G. y ROSENBERG, A., Adv. Enzymol., 21, 131 — (1959).
- (130) LEUSSING, D.L., y SCHULTZ, D.C., J. Am. Chem. Soc., 86, — 4846 (1964).
- (131) SIGEL, H., Chemia, 21, 489 (1967).

- (132) SHARMA, V.S. y SCHUBERT, J., J. Chem. Educ., 46, 506 (1969).
- (133) FRIDMAN, Ya.D., Russ. J. Inorg. Chem., 11, 59 (1966).
- (134) KIDA, S., Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 962 (1961).
- (135) LEUSSING, D.L., Talanta, 11, 189 (1964).
- (136) GERGELY, A., SOVAGO, I., NAGYPAL, I. y KIRALY, R., Inorg. --
Chem. Acta, 6, 435 (1972).
- (137) PERRIN, D.D., "The Formation and Stability of Mixed-Ligand
Complexes", WANNINEN, E. (Ed.), "Essays on Analytical Che
mistry". Pergamon Press., Oxford, 1977.
- (138) PERRIN, D.D., SAYCE, I.G. y SHARMA, V.S., J. Chem. Soc., A,
1755 (1967).
- (139) IRVING, H. y MELLOR, D.H., J. Chem. Soc., 5222 (1962).
- (140) NÄNÄSEN, R. y KOSKINEN, M., Suomen Kemistilehti, B40, 108 -
(1967).
- (141) PEARSON, R.G., J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963).
- (142) PEARSON, R.G., Science, 151, 172 (1966).
- (143) GRIESSEER, R. y SIGEL, H., Inorg. Chem., 9, 1238 (1970).
- (144) SIGEL, H., Proc. 3rd. Symp. Coord. Chem. Debrecen, Akade--
miai Kiado, Budapest, p.191 (1970).
- (145) FRONAEUS, S., Acta Chem. Scand., 4, 72 (1950).
- (146) INGRI, N. y SILLEN, L.G., Arkiv Kemi, 23, 97 (1965).
- (147) PERRIN, D.D. y SHARMA, V.S., J. Chem. Soc., A, 446 (1968).
- (148) CAREY, G.H., BOGUCKI, R.F. y MARTELL, A.E., Inorg. Chem., 3,
1288 (1964).
- (149) THOMPSON, L.C. y LORAAS, J.A., Inorg. Chem., 2, 81 (1963).
- (150) SPIRO, T.G. y HUME, D.N., J. Am. Chem. Soc., 83, 4305 --
(1961).

- (151) WATKINS, K.O. y JONES, M.M., J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 809 (1962).
- (152) MARCUS, Y., Acta Chem. Scand., 11, 329 (1957).
- (153) RINGBOM, A., "Complexation in Analytical Chemistry", -- Interscience, New York, 1963.
- (154) PERRIN, D.D. y SAYCE, I.G., Talanta, 14, 833 (1967).
- (155) INGRI, N., KAKOLOWICZ, W., SILLEN, L.G. y WARNQUIST, B., Talanta, 14, 1261 (1967).
- (156) INGRI, N., KAKOLOWICZ, W., SILLEN, L.G. y WARNQUIST, B., Talanta, 15, xi (1968).
- (157) AGARWAL, R.P. y PERRIN, D.D., Kung. Tekniska Högskolans Handlingar: n° 248-296., Pure and Applied Chem., 34, 385 (1972).
- (158) BABKO, A.K., Talanta, 15, 721 (1968).
- (159) PILIPENKO, A.T. y TANANAİKO, M.M., Zhur. Analit. Khim., 28, 745 (1973).
- (160) BURGER, K., "On the Selectivity and Analytical Importance of the Formation of Mixed Ligand Complexes", WANNINEN, E. (Ed) "Essays on Analytical Chemistry". Pergamon Press. Oxf. 1977.
- (161) BELCHER, R., LEONARD, M.A. y WEST, T.S., Talanta, 2, 92 (1959).
- (162) HAMILTON, H. y FREISER, H., Anal. Chem., 41, 1310 (1969).
- (163) MATH, K.S. y FREISER, H., Chem. Comm., 2, 110 (1970).
- (164) VITTORI, A.O., Anal. Chim. Acta, 44, 466 (1969).
- (165) RINGBOM, A., HARJU, L., Anal. Chim. Acta, 59, 49 (1972).
- (166) STILL, E.R., Anal. Chim. Acta, 116, 77-85 (1980).
- (167) BOMBARD, M., Thèse. Paris, 1975.

- (168) HARJU, L., Anal. Chim. Acta, 50, 475 (1970).
- (169) SANCHEZ-BATANERO, P., "Fundamentos y Aplicaciones de la Química Electroanalítica" Univ. Compl. Madrid, 1978.
- (170) CHARLOT, G., BADOZ-LAMBLING, J. y TREMILLON, B., "Las Reacciones Electroquímicas", Ed. Masson. París, 1969.
- (171) BENSSON, J. y GUITTON, J., "Manipulations D'electrochimie", Ed. Masson. París, 1972.
- (172) LINGANE, J. J., "Electroanalytical Chemistry", Ed. Interscience, New York, 1958.
- (173) SANCHEZ-BATANERO, P., "Química Electroanalítica, (Fundamentos y Aplicaciones)", Ed. Alhambra, Madrid, 1981.
- (174) HARTO-CASTAÑO, A., Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid, 1979.
- (175) COTTON, F. A. y WILKINSON, G., "Química Inorgánica Avanzada", Ed. Limusa, México, 5ª ed. (1976).
- (176) CHARLOT, G., "L'analyse Qualitative et les Réactions en Solution", 5ème Ed., Masson, París (1963).
- (177) Diaz-Peña, M. y ROIG-MUNTANER, A., "Química Física", 1ª ed. Ed. Alhambra, Madrid, 1975.
- (178) BERMEJO, F. y PRIETO, A., "Aplicaciones analíticas del AEDT y análogos". Univ. Santiago de Compostela, 1975.
- (179) VICENTE-PEREZ, S., HERNANDEZ, L., y HERNANDEZ-MENDEZ, J., - Inf. Quím. Anal., 26, 30-43 (1972).
- (180) SWAMINATHAN, K. y BUSCH, D. H., J. Inorg. Nucl. Chem., 20, 159 (1961).
- (181) GRIMES, H. J., HUGGARD, A. J. y WILFORD, S. P., J. Inorg. Nucl.

- Chem., 25, 1225 (1963).
- (182) PRIBIL, R., ROUBAL, Z. y SVATEK, E., "New Complex Forming Agents in Polarography I, 1,2-Diaminocyclohexane-tetraacetic Acid", Coll. Chem. Comm., 18, 43 (1953)
- (183) PRIBIL, R., "Komplexometrische Titrationen (Chelatometrie)", WANNINEN, E., ed.; "Essays on Analytical Chemistry", Pergamon Press., Oxford, 1977.
- (184) WIKBERG, H. y RINGBOM, A., Suomen Kemi, B41, 177 (1968).
- (185) CHABEREK, S. y MARTELL, A.E., J. Am. Chem. Soc., 77, --- 1477 (1955).
- (186) HOLLOWAY, J.H. y REILLEY, C.N., Anal. Chem., 32, 249 --- (1955).
- (187) WILKINS, D.H., Anal. Chim. Acta, 23, 309 (1960).
- (188) MOELLER, T. y CHU, S.K., J. Inorg. Nucl. Chem., 28, -- 153 (1966).
- (189) IRVING, H.M.N.H. y CONESA, J.P., J. Inorg. Nucl. Chem., - 26, 1945 (1964).
- (190) HSEU, T.M., WU, S.F. y CHUANG, T.J., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1655 (1965).
- (191) SADEK, F.S. y REILLEY, E.N., Analyt. Chem., 31, 494 (1959).
- (192) SKORIK, N.A., KUMOK, V.N. y SEREBRENNIKOV, V.V., Russ. J. Inorg. Chem., 12, 1429(2711), 1788(3381) (1967).
- (193) VAN DER LINDEN, W.E. y BEERS, C., Talanta, 89, 22 (1975).
- (194) GUERIN, G., DESBARRES, J y TREMILLON, B., J. Electroanal. - Chem., 1, 226 (1959).
- (195) SCHWARZENBACH, G., GUT, R. y ANDEREGG, G., Helv. Chim. Acta, 37, 937 (1954).

- (196) MOELLER, T., HSEU, T.M., J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 1635 (1962).
- (197) SCHMID, R.W. y REILLEY, C.N., J. Am. Chem. Soc., 80, 2101 (1958).
- (198) MARTIN, A.E. y REILLEY, C.N., Anal. Chem., 31, 993 (1959).
- (199) BJERRUM, J. y NIELSEN, E.J., Acta Chem. Scand., 2, 297 -- (1948).
- (200) FRONAEUS, S., "Komplexsystem hox Koppar", Gleerupska Universitets Bokhandelr, Lund, 1948.
- (201) HERNANDEZ, J., SANCHEZ, A. y LUCENA, F., J. Electroanal. Chem., 66, 53 (1975).
- (202) SANCHEZ, A., LUCENA, F. y HERNANDEZ, J., J. Electroanal. Chem., 67, 339 (1976).
- (203) OSTAPCZUK, P. y KUBLIK, Z., J. Electroanal. Chem., 83, 1-17 (1977).
- (204) DITKIN, V.A. y KUZNETSOV, P.I., "Guide to Operational Calculus", p133, 1951.
- (205) STARY, J., Analyt. Chim. Acta, 28, 132 (1963).
- (206) ANDEREGG, G., Helv. Chim. Acta, 50, 2333 (1967).
- (207) THOMPSON, L.C., Inorg. Chem., 1, 490 (1962).
- (208) SKORIK, N.A. y KUMOK, V.N., J. Gen. Chem. (U.R.S.S.), 37, 1461(1722) (1967).
- (209) STILL, E., Analyt. Chimica Acta, 107, 105-112 (1979).
- (210) NAKAGAWA, G., WADA, H. y HAYAKAWA, T., Bull. Chem. Soc. -- Jpn., 48, 424 (1975).
- (211) HEIJNE, G.J.M. y VAN DER LINDEN, W.E., Anal. Chim. Acta, - 96, 13 (1978).

- (212) TAQUI KHAN, M.M. y MARTELL, A.E., J. Am. Chem. Soc., 89, 7104 (1967).
- (213) SCHWARZENBACH, G. y GUT, R., Helv. Chim. Acta, 34, 1589 (1956).
- (214) SCHWARZENBACH, G., ANDEREGG, G., SCHNEIDER, W. y SENN, H., Helv. Chim. Acta, 38, 1147 (1955).
- (215) SCHWARZENBACH, G. y FREITAG, E., Helv. Chim. Acta, 34, 1492 (1951).
- (216) HOPGOOD, D. y ANGELICI, R.J., J. Am. Chem. Soc., 90, 2508 (1968).
- (217) ISRAELI, J., CAYOUEITE, J.R. y VOLPE, R., Talanta, 18, 737-741 (1971).
- (218) WHITLOW, E., Inorg. Chem., 12, 2286 (1973).
- (219) MOELLER, T. y FERRUS, R., J. Inorg. Nucl. Chem., 20, 261 (1961).
- (220) ANDEREGG, G., Helv. Chim. Acta, 47, 1801 (1964).
- (221) CHABEREK, S. y MARTELL, A.E., J. Am. Chem. Soc., 74, 5052 (1952).
- (222) TICHANE, R.M. y BENNETT, W.E., J. Am. Chem. Soc., 79, 1293 (1957).
- (223) ISRAELI, J. y CECCHETTI, M., Can. J. of Chem., 46, 3821 (1968).
- (224) GREGELY, A., NAGYPAL, I. y MOJZES, J., Acta Chim. Sci., Hung. 51, 381 (1967).
- (225) GILLARD, R. y col., J. Chem. Soc., (A), 1159 (1966).

- (226) IRVING, H. y PETTIT, L.D., J. Chem. Soc., 1546 (1963).
- (227) SUNDARESAN, R., SARAIYA, S.C. y SUNDARAM, A.K., Proc. Indian Acad. Sci, 66, 184 (1967).
- (228) IRVING, H., WILLIAMS, R.J.P., y col., J. Chem. Soc., 3494 (1954).
- (229) IZATT, R.M., WRATHALL, J.W. y ANDERSON, K.P., J. Phys. Chem., 65, 1914 (1961).
- (230) KIELLAND, J., J. Am. Chem. Soc., 59, 1675 (1937).
- (231) HARNED, H.S. y OWEN, B.P., "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions", 3ª ed., Reinhold, New York (1958).
- (232) HAGG, G., "Teoría de la reacción química" Ed. Atlas, Madrid, 1962.
- (233) PERRIN, D.D., J. Chem. Soc., 3125 (1958).
- (234) CURCHAD, J., J. Chem. Phys., 53, 256 (1956).
- (235) KROLL, H., J. Am. Chem. Soc., 74, 2034 (1952).
- (236) CHABEREK, Jr., S. y MARTELL, A.E., J. Am. Chem. Soc. 74, 6021 (1952).
- (237) LUMB, R.F. y MARTELL, A.E., J. Phys. Chem., 57, 690 (1953).
- (238) SIGEL, H. y GRIESSER, R., Helv. Chim. Acta, 50, 1842 (1967).
- (239) ISRAELI, J., Can. J. Chem., 41, 2710 (1963).
- (240) ISRAELI, J. y CECHETTI, M., Talanta, 15, 1031-1034 (1968).
- (241) JØRGENSEN, C.K., Acta Chem. Scand., 9, 1362 (1955).
- (242) SHARMA, G. y TANDON, J.P., Talanta, 18, 1163 (1971).
- (243) HANSEN, M., "Constitution of Binary Alloys", 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1958.
- (244) AZIZOV, Yu.M., MIPTAKHOVA, A.Kh. y TCROPOVA, V.F., Russ. J.

- Inorg. Chem., 12, 345(661) (1967).
- (245) MALEY, L.E. y MELLOR, D.P., Austral. J. Sci. Res., 2, A -- 579 (1949).
- (246) MORAZZANI-PELLETIER, S. y MERIAUX, S., J. Chem. Phys., -- 63, 278 (1966).
- (247) RITSMA, J.H., WIEGERS, G.A. y JELLINEK, F., Rec. Trav. --- Chem., 84, 1577 (1965).
- (248) EVANS, J.I. y MONK, C.B., Trans. Faraday Soc., 51, 1244 - (1955).
- (249) FLOOD, H.V. y LORZS, V., Tidskr Kjem. Bng., 5, 83 (1955).
- (250) MACKENZIE, H.A. y MELLOR, D.P., MACKENZIE, H., Thesis, Syd-
ney (1955).
- (251) ALBERT, A., Biochem. J., 34, 646 (1953).
- (252) PERKINS, D.J., Biochem. J., 51, 487 (1952).
- (253) PERKINS, D.J., Biochem. J., 57, 702 (1954).
- (254) RADHAKRISHNAN, T.P., SARAIYA, S.C. y SUNDARAN, A.K., J. In-
dian Chem. Soc., 41, 521 (1964).
- (255) RAMEL, M.M. y PARIS, M.R., Bull. Soc. Chim. France, 1359 - (1967).
- (256) RAC, G.N., y SUBRAHMANYA, R.S., Proc. Indian Acad. Sci., 60, 155-
185 (1964).
- (257) SMITH, J.H., CRUICKSHANK, A.M., y col., Inorg Chem., 1, 148, (1962).
- (258) PERKINS, D.J., Biochem. J., 55, 649, (1953).
- (259) REVERTUS, R.L., Drss., Univ. of Illinois, (1954).
- (260) PELLETIER, S. y QUINTIN, M., Compt. rend., 247, 77, (1958).
- (261) DATTA, S.P., LEBERMANN, R., y RABIN, B.R., Trans Faraday Soc.
55, 1982-2141, (1959).
- (262) JOKL, V., J. Chromatog., 14, 71, (1964).

- (263) KORTUM, G. " Lehrbuch der Elektrochemie ". Verlag Chemie, Weinheim, (1962).
- (264) DAVIDENKO, N. K., y DERIPON, V. T., Russ. J. Inorg. Chem., 11, 53, (1966).
- (265) POWELL, J. E., FARRELL, J. L., y col., J. Inorg. Nuclear. Chem., 30, 2223, (1968).
- (266) TOMITA, T., KYUNC, E., y TSUCHIYA, R., Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1130, (1968).
- (267) NAGATA, K., UYAHARA, A., y TSUCHIYA, R., Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1509, (1965).
- (268) HASEGAWA, Y., y SEKINE, T., Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2776, (1966).
- (269) THOMPSON, L. C., Inorg. Chem., 3, 1319, (1964).
- (270) MISUMI, S., y AIHARA, M., Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2677, (1966).
- (271) NOZAKI, T., MISE, T., y HIGAKI, K., Nippon Kagaku Zasshi, 88, 1168, (1967).
- (272) SUNDEN, N., Svensk Kem. Tidskr., 65, 257, (1953).
- (273) RAJAN, K. S., y MARTELL, A. E., Inorg. Chem., 4, 462, (1965).
- (274) DE BRUIN, H. J., KAITIS, D., y TEMPLE, R. B., Austral. J. Chem., 15, 457, (1962).
- (275) MONT, C. E., y MARTELL, A. E., J. Amer. Chem. Soc., 88, 1387, (1966).

